

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 3 dicembre 1911.

P. BLASERNA Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Entomologia agraria. — Nuovi studi sulla diffusione spontanea della fillossera. Nota (27^a) del Socio B. GRASSI e del dott. M. TOPI.

Nel marzo u. s. pubblicammo i risultati di alcune nostre osservazioni ed esperienze preliminari sulla diffusione spontanea della fillossera. A caposaldo dei nostri studi ponemmo la conclusione, a cui ci avevano condotto le nostre precedenti ricerche, che, cioè, i modi più temibili di diffusione della fillossera per le viti europee, sono principalmente due:

- 1) le prime larve (neonate), che abbandonano le radici;
- 2) il trasporto di barbatelle, o di pezzi di radici infette.

La nostra Nota riguardava esclusivamente il primo modo di diffusione.

Dopo aver riassunto le opinioni dei vari autori e lo stato della questione all'inizio delle nostre ricerche, esponevamo brevemente le nostre osservazioni ed esperienze, e, finendo, esprimevamo l'opinione che, allo stato dei fatti, potevasi ritenere — ripetiamo le nostre parole — « che le prime larve non si fissino senza aver migrato alla superficie del suolo, in piena luce; se la regola non patisca eccezioni sarà oggetto di nuovi esperimenti ».

Lo scopo appunto della nostra Nota era quello di porre il problema e di mostrare al Ministero di agricoltura la necessità che altre ricerche ed esperienze lumeggiassero ogni lato della questione. Esso, con solerzia, della quale gli rendiamo vivi ringraziamenti, accolse la nostra proposta e ci mise in grado

di riprendere le ricerche a Fauglia nell'estate scorsa. Ora ne esponiamo i risultati, i quali, se non aprono ancora la via alla soluzione del grave problema, come noi ci eravamo lusingati, portano tuttavia un contributo di indubbio valore pratico alla migliore conoscenza della biologia dell'afide.

Premettiamo che tutte le sperienze che riferiremo sono state fatte con viti europee.

* *

In primavera abbiamo infettato circa ottanta barbatelle di viti piantate in vaso; non avendo a disposizione delle galle fillosseriche, nè, da altra parte, essendo questa la stagione propizia per tal modo di infezione, vennero adoperate radici di viti piene di ibernanti o di fillossere in vari stadi di sviluppo.

Un esame successivo delle barbatelle dette luogo a varie osservazioni, le quali però non permettevano alcuna conclusione definitiva. Vi erano infatti barbatelle, nelle quali le radici infette erano quelle del secondo palco, che si trovavano a contatto o quasi con le radici infettanti; mentre le radici del primo palco (più prossimo alla superficie del terreno) e quelle dell'ultimo (le più profonde) erano indenni. In questo caso riusciva difficile ammettere che le neonate, dopo raggiunta la superficie, avessero tutte schivate le radici del palco superiore, se non supponendo che queste ultime si fossero sviluppate più tardi; il che non era presumibile, data la loro lunghezza. Aggiungasi che in altre barbatelle erano infette soltanto le radici superiori; in altre le nodosità si trovavano esclusivamente su radici che avevano raggiunto la parete del vaso, mentre le più corte erano indenni, il che faceva supporre che l'infezione fosse stata prodotta da neonate che, dopo aver raggiunto la superficie, fossero ridiscese lungo la parete.

* *

In giugno, una diecina dei suddetti vasi, contenenti altrettante barbatelle infette, vennero ricoperti alla superficie con uno strato di cemento, che aderiva alle pareti del vaso ed al fusticino della barbatella: talvolta fra il fusticino ed il cemento, per impedire un probabile strozzamento della barbatella, era posto un anello di vischio (così denominiamo per brevità un *Raupenleim* da noi acquistato in Germania) che permetteva l'accrescimento del fusto, pure ocludendo perfettamente ogni apertura. In tal modo era reso impossibile alla luce di arrivare alla superficie del terreno.

Alla superficie di altri dieci dei suddetti vasi con barbatelle fillosserate venne posto uno strato di 6-7 cm. di sabbia immunizzante di Pozzallo: sabbia che si ritiene ostacolante il cammino della larva. Questa sabbia venne mantenuta costantemente asciutta, per impedire che il possibile costipamento — ove avvenisse, causato dalla umidità — lasciasse l'adito fra la sabbia e la parete, e fra la sabbia ed il fusticino, all'uscita delle larve.

Tutti i vasi erano interamente chiusi inferiormente, e l'umidità necessaria per la vegetazione della barbatella era ottenuta immergendo il vaso in altro pieno di acqua.

Di due filari contigui di viti europee, presso a poco egualmente infetti, l'uno venne zappato due volte superficialmente in luglio ed agosto, l'altro lasciato incolto ed erboso: ciò allo scopo di vedere se alla fine di settembre si potesse notare una differenza nella quantità delle filloscere sulle radici. Diciamo fin d'ora che l'esperienza non ha dato risultati praticamente apprezzabili, anche a causa della scarsa infezione radicale.

La stessa cementazione alla superficie, fatta nei vasi, venne eseguita anche in tre località all'aperto. Nella prima località vennero cementate quattro viti, previamente riconosciute infette: lo strato di cemento, che comprendeva tutte le quattro viti, si estendeva da ogni lato, fino a 50-60 cm. dai ceppi della vite. Nella seconda località lo strato di cemento comprendeva sette viti filloscerate; negli spazi fra due viti vennero anche incluse due barbatelle di viti indenni; altre barbatelle indenni, piantate in un filare contiguo di viti filloscerate, facevano da testimoni. Nella terza località furono cementate quattro viti filloscerate, includendovi, come nel caso precedente, due barbatelle indenni; qui pure altre barbatelle indenni piantate in mezzo a viti vicine filloscerate, facevano da controllo.

In altra località, scelte opportunamente quattordici viti filloscerate, venne compresso fortemente il terreno intorno ad esse; al colletto di sette di queste piante, venne anche fatto un anello di vischio; tutto il terreno attorno alle quattordici viti venne infine innaffiato due volte la settimana, dal luglio alla fine di settembre, con una soluzione di creolina, mantenendo sempre ben compresso il terreno. Anche fra queste viti vennero piantate delle barbatelle indenni, mentre altre, sparse nei filari filloscerati contigui, facevano da testimoni.

Attorno al ceppo di altre viti filloscerate venne scavato il terreno, fino alla profondità di 20-30 cm.; il vuoto è stato poi riempito di sabbia di Pozzallo. Questa sabbia, come venne accertato dopo le piogge, bagnata non costipa: non si produssero quindi fessure fra la sabbia ed il terreno, e la sabbia ed il ceppo della vite. Anche fra le viti così trattate furono piantate delle barbatelle indenni, che erano inoltre preservate da una possibile infezione, da parte di radichicole trasportate dal vento, per mezzo di ripari di latta invischiati.

Si volle anche tentare quale azione potesse esercitare sulle viti filloscerate il crud ammoniacale (residuo della fabbricazione del gas illuminante, non privato di cianuri), quando fosse sparso alla superficie in uno strato di sei-sette cm.

Oltre le suddette, si fecero altre esperienze per provare la possibilità del passaggio delle larve attraverso il terreno, senza venire alla superficie, in cassette di legno ed in vasi.

In quattro cassette di legno rettangolari, chiuse da ogni parte, vennero poste due barbatelle per ciascuna: l'una barbatella era infetta, l'altra indenne.

Le barbatelle uscivano da due fori praticati nel coperchio e spalmati di vischio. La distanza fra i fusticini delle due barbatelle era di oltre 30 cm.; fra le radici, di almeno 20 cm. Nell'interno delle cassette non penetrava assolutamente la luce.

Esperienze simili sono state fatte in vasi: in ognuno venivano messe due barbatelle, l'una infetta e l'altra indenne, curando che le radici si trovassero alla distanza le une dalle altre da 2 a 10 cm. Il terreno adoperato non conteneva certamente fillossere. Alla parte superiore il vaso poi veniva chiuso, come negli altri vasi sopraricordati, da uno strato di cemento, o vi era posto uno strato di sabbia di Pozzallo dell'altezza di 7-8 cm. L'umidità necessaria per la vegetazione era ottenuta col metodo già indicato sopra. Furono così preparati quindici vasi. In altri due, preparati allo stesso modo, aggiungemmo, al livello dei palchi delle radici, dei cannelli di paglia, che avrebbero permesso alla fillossera il passaggio dalle radici della pianta infetta a quelle della pianta indenne, qualora le neonate avessero preferito tale cammino; ed avrebbero rappresentato nel terreno del vaso le gallerie che si trovano naturalmente, sia prodotte da insetti o da vermi, sia da vegetali in putrefazione.

Infine altre barbatelle fillosserate furono piantate in vasi pieni esclusivamente di sabbia di Pozzallo; altre interamente nella sabbia vulcanica dell'Etna, e precisamente di Pedara, parzialmente immunizzante.

* * *

Intanto che si attendeva l'esito di tutte queste esperienze, ne venivano fatte e condotte a termine altre.

In capsule ponevamo delle radici infette (sempre di viti europee) prevalentemente con nodosità, sulle quali avevamo lasciato solo madri ed uova. Vi univamo anche radici indenni e le coprivamo poi tutte con uno strato di terra umida. Alcune di queste capsule venivano lasciate alla luce, altre erano coperte più volte con carta e stoffa e chiuse in casse, sottraendole così del tutto all'azione della luce.

Queste esperienze furono ripetute più volte.

Le capsule venivano esaminate dopo una ventina di giorni circa. Il risultato è stato costantemente eguale, sia nelle capsule tenute alla luce che in quelle tenute all'oscuro: sulle radici infette le madri hanno continuato ad ovificare, le uova hanno schiuso e le neonate, in parte, si sono fissate sulle stesse radici, andando avanti a svilupparsi. Le radici indenni si sono conservate indenni: molte però erano seccate o marcite.

Sulle radici di una barbatella europea indenne abbiamo portato abbondanti nodosità, su cui avevamo lasciato soltanto madri ed uova. La barbatella venne poi chiusa in un vaso arrovesciato, chiuso da ogni parte, tranne il solito foro inferiore del vaso, dal quale usciva fuori il fusticino; in corrispondenza a questo foro vi era sul fusticino un anello di vischio: così la luce non poteva assolutamente penetrare all'interno. La barbatella venne esaminata dopo circa un mese; sulle radici vi erano numerose nodosità, sulle quali si trovavano, in grandissima maggioranza, fillosere prossime ad ovificare. Queste fillosere erano indubbiamente schiuse dalle uova depostevi quando venne infettata la barbatella.

Il coperchio di una scatola rettangolare era costituito da una parte mediana, la più grande, in legno, da un vetro azzurro ad una estremità e da un vetro rosso all'altra. Nella parte centrale della scatola si ponevano delle radici filloserate, con nodosità e tuberosità. Dopo un certo tempo — una giornata o due, quando le radici cominciavano a disseccare — aperta la scatola si trovava che tutte le fillosere, o quasi tutte, in ogni stadio abbandonando le radici si erano portate dalla parte della scatola in corrispondenza del vetro azzurro; nessuna o pochissime — due o tre al massimo, di qualunque stadio — dalla parte del rosso. Gli esperimenti furono ripetuti per diversi giorni con risultati a volte assoluti, sempre nettissimi: la fillosera, emigrando, andava sempre verso l'azzurro, ossia verso la luce.

L'esperienza fu anche ripetuta con galle, da cui uscivano esclusivamente o quasi, neogallecole-radicecole; anche in questo caso il risultato fu identico: le neonate, pur destinate a vita ipogea, andarono tutte verso l'azzurro.

È dunque manifesta l'azione direttiva che la luce esercita sul cammino delle fillosere migranti. Tuttavia essa non è il solo agente necessario, che guidi la fillosera nella sua diffusione almeno per le viti europee, come è dimostrato dai risultati delle altre esperienze, risultati che ora passiamo ad esporre.

* * *

I vasi contenenti una sola barbatella filloserata, cementati od insabbiati alla superficie, vennero esaminati in varie epoche per rendersi conto dell'andamento dell'infezione sulle radici. L'esame degli altri vasi e delle prove fatte all'aperto fu eseguito alla fine di settembre.

Tutte le barbatelle infette, contenute una per ogni vaso cementato od insabbiato alla superficie, si sono conservate sempre filloserate. Non è stata notata nemmeno, in confronto alle barbatelle filloserate che non avevano subito nessun trattamento, una apprezzabile e costante diminuzione nella quantità delle fillosere, nè una diversa distribuzione di esse sulle radici. I pezzi di radice, che erano stati messi in questi vasi in primavera per infettare

le barbatelle, erano ancora fillosserati alla fine di settembre: vi erano fillossere in ogni stadio ed uova; spesso anche neonate arrestate nel loro sviluppo.

Un'osservazione, che non crediamo inutile rilevare, benchè non attinente strettamente all'argomento che ci occupa, è la seguente: in alcuni vasi l'acqua penetrando attraverso le pareti, aveva reso il terreno inferiormente umidissimo, motoso; in questi casi sulle radici fillosserate si trovavano moltissime ninfe; esse non mancavano perfino su pezzi di radici grosse di viti europee messi nei vasi per infettare. La cosa, trattandosi di viti europee, era, almeno in Toscana, molto anormale; l'assenza e la estrema scarsità di ninfe sulle barbatelle trovantisi in terreno più asciutto, ci ha fatto pensare che, in questi casi, l'umidità sia stata una delle cause principali della produzione delle alate.

Nei dieci vasi, cementati alla superficie, contenenti ognuno due barbatelle, l'una fillosserata e l'altra indenne, sette delle dieci barbatelle fillosserate, alla fine di settembre lo erano ancora, e, di queste, tre lo erano pochissimo; le altre tre non presentavano più nè fillossera, nè lesioni fillosseriche. In questa esperienza — contrariamente alle precedenti — sarebbe quindi avvenuta una parziale disinfezione. Delle dieci barbatelle originariamente indenni piantate negli stessi vasi, le tre che erano insieme alle tre che si disinfettarono totalmente, non presentavano traccia di infezione fillosserica. Delle altre sette se ne infettarono quattro con le radici a distanza rispettivamente di meno di due, di cinque, di sei e di sette cm. dalle radici della barbatella infetta. Quella alla distanza di sei cm. era una delle due fra le cui radici e quelle della pianta infetta erano stati posti dei cannelli di paglia.

Nei sette vasi, in cui alla superficie del terreno venne posto uno strato di sei-sette cm. di sabbia di Pozzallo, tutte le barbatelle infette si conservarono tali; le barbatelle indenni con le radici distanti due-dieci cm. dalle radici della barbatella infetta (una soltanto aveva le radici ad una distanza inferiore di due cm.) s'infettarono tutte in misura più o meno grande. D'altra parte, che la sabbia asciutta, posta alla superficie, ostacolasse od impedisse il cammino delle larve, era dimostrato da un'altra esperienza, ripetuta più volte: in un vaso, contenente una barbatella europea indenne, fu posto alla superficie del terreno uno strato di sette-otto cm. di sabbia: alla superficie di questa vennero poste numerose foglie con galle, da cui uscivano quasi esclusivamente radichicole. La barbatella si conservò sempre indenne.

Le barbatelle fillosserate, coltivate interamente nella sabbia di Pozzallo, si sono conservate infette, benchè mai la fillossera vi fosse numerosa nè abbondanti le lesioni; anche la barbatella fillosserata piantata nella cenere vulcanica di Pedara si è conservata infetta; questi risultati confermano che neppure questi terreni hanno proprietà insetticide, e la loro azione antifillosserica deve probabilmente limitarsi ad ostacolare ed impedire il cammino delle larve (sabbia di Pozzallo), ovvero se ne devono cercare le cause nel-

l'alta temperatura e nella secchezza, a cui il suolo può giungere in certe località (cenere vulcanica di Pedara).

Nelle cassette di legno che abbiamo sopra descritte, la vegetazione è stata scarsa per deficienza di aereazione e di umidità. Tre delle quattro barbatelle infette presentavano, alla fine di settembre, ancora fillossere e lesioni fillosseriche, due però in piccol grado; la quarta, con scarse radici, si era disinfettata. Delle quattro barbatelle indenni, con le radici a circa venti cm. di distanza dalle radici della barbatella infetta, tre si sono conservate indenni (due però avevano scarso capillizio radicale); la quarta si è debolmente infettata.

Degli esperimenti fatti in aperta campagna, lo spargimento del crud ammoniacale alla superficie del terreno in uno strato di 7-8 cm. non ha rivelato un'apprezzabile azione nociva sulla fillossera; la vegetazione delle piante, dopo le piogge, ne ha invece sofferto assai. Tutte le piante mostravano gli orli delle foglie seccati; alcune persero totalmente le foglie; però in fine di stagione la vegetazione riprese.

La sabbia di Pozzallo, messa intorno ai ceppi delle viti, non ha ridotto la quantità della fillossera in modo sensibile.

Le nuove radici sviluppatesi sul ceppo si son di regola conservate indenni nella porzione in cui erano immerse nella sabbia, infettandosi nella porzione rimanente. In un caso sono state notate numerose nodosità, che si erano sviluppate su radici capillari, occupanti la cavità di un fusticino erbaceo in decomposizione, casualmente sepolto nella sabbia; evidentemente la fillossera aveva progredito lungo la cavità in tal modo formatasi nel terreno.

Anche le barbatelle indenni, piantate fra le viti infette colla sabbia intorno al ceppo, si sono infettate, comprese quelle che erano state protette esternamente con lamine di latta invischiata.

Ugualmente s'infettarono tutte le barbatelle, piantate, per controllo, in diverse località, fra viti infette.

Se i risultati dei vasi cementati alla superficie potevano lasciare qualche dubbio, questo non è stato certo alimentato dai risultati delle cementazioni alla superficie del terreno, in cui si trovavano viti fillosserate, all'aperto.

Infatti non solo le viti infette non si sono disinfettate, nè è diminuito il grado dell'infezione fillosserica, ma anche le barbatelle di viti indenni, piantate in mezzo alle viti fillosserate e comprese nella superficie cementata, si sono fillosserate. È da rilevare che se in qualche caso l'infezione è avvenuta col passaggio delle fillossere da radici infette della vite sviluppatesi nel terreno smosso dove era stata impiantata la barbatella, e quindi a brevissima distanza od in contatto con le radici di questa, spessissime volte le radici della barbatella non avevano prossime radici fillosserate. In questi casi deve ritenersi o che la fillossera si sia diffusa attraverso il terreno o, al più, che, salita alla superficie abbia approfittato dei meati fra la superficie

del terreno ed il cemento e sia ridiscesa lungo il fusticino della barbatella: in ogni caso sempre nell'oscurità.

Si potrebbe tuttavia tentare di togliere valore a questi esperimenti, supponendo l'infezione sia avvenuta in corrispondenza del terreno al di là del tratto coperto di cemento; ma questa supposizione, a nostro avviso, non ha fondamento.

Anche la compressione e la disinfezione del terreno con creolina (due volte alla settimana) non ha dato risultati: le viti si sono conservate filloserateissime e le barbatelle indenni piantate fra di esse si sono infettate; la fillossera vi era molto abbondante sulle radici piccole e grosse.

* * *

Dal complesso delle esperienze sopra riportate risulta:

che è del tutto improbabile, che la fillossera possa in terreno compatto, non crepacciato nè forato da gallerie, diffondersi attraverso il terreno, senza raggiungerne la superficie, e così infettare le radici di altre viti.

che è indubbia l'influenza della luce sulla direzione del cammino della fillossera neonata: la luce l'attrae, come la lampada certe farfalle.

che è del pari indubbio, d'altra parte, che le fillosere neonate possono fissarsi e svilupparsi senza aver veduto la luce, fermandosi sulla stessa radice, su cui sono nate (dopo essersene, se mai, allontanate, ed avervi quindi fatto ritorno), ovvero passando su altre radici a contatto, o molto prossime della stessa o di altre viti, attraverso le crepe del terreno, le gallerie scavate da animali, le cavità formatesi per i lavori del terreno, per la decomposizione e la putrefazione delle sostanze organiche ecc.

Non è altrettanto certo, però è probabile che vengano alla superficie le neonate, ogniquale volta arriva ad esse un pò di luce attraverso il terreno; la neonata così obbedisce al fototropismo positivo al quale certamente è soggetta, indipendentemente dalla qualità e dalla quantità di nutrimento che trova a sua disposizione.

Probabilmente, una volta venuta alla superficie non si approfonda più, se non sopravviene l'oscurità della notte ⁽¹⁾.

(1) A conferma di questa ipotesi ricordiamo che le neonate vaganti sull'orlo di bicchieri, entro i quali sia contenuta un po' di terra con radici filloserate, non rientrano nel terreno se non quando si fa, artificialmente o naturalmente, scuro.

Topi ha osservato che le neonate, uscite spontaneamente dal terreno e vaganti alla superficie, non profittavano dei meati e dei crepacci del terreno che esse incontravano sul loro cammino, come si sarebbe aspettato, per raggiungere più presto le radici su cui fissarsi.

Il loro comportamento è così del tutto differente da quello della femmina sessuale, che penetra in ogni fessura della corteccia della vite, finchè non abbia trovato la località adatta per deporvi l'uovo di inverno.

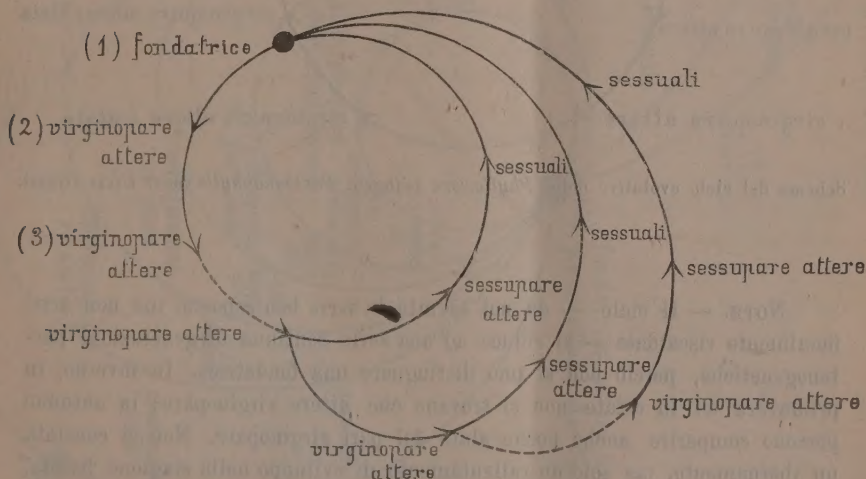
Per togliere di mezzo qualunque dubbio, le nostre esperienze verranno completate, con metodi d'indagine più delicati, negli anni venturi.

Soltanto dopo queste esperienze potremo tentare di trar profitto di fatti ben stabiliti per la lotta contro la fillossera.

Zoologia. — *Schemi del ciclo evolutivo di alcune Fillosserine* (*Phylloxerini*, *Parthenophylloxera ilicis*, *Acanthaphis spinulosa* e *Phylloxera quercus*). Nota (28^a) del prof. B. GRASSI e della dott. ANNA FOÀ.

A complemento di una precedente Nota (la 19^a della nostra serie sulle Fillosserine) riteniamo utile pubblicare anche gli schemi dei cicli dei *Phylloxerini*, della *Phylloxera* (subgenus *Parthenophylloxera*) *ilicis* Grassi, della *Phylloxera quercus* De Fonsc. e della *Phylloxera* (subgenus *Acanthaphis*) *spinulosa* (Targioni), schemi dedotti dalle nostre ricerche prolungate per alcuni anni.

Phylloxerini



Schema del ciclo evolutivo dei *Phylloxerini*.

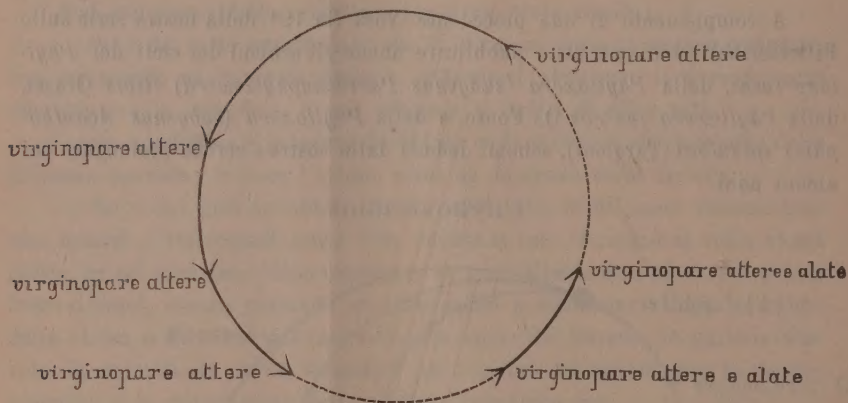
NOTE. — La generazione fondatrice si trova in aprile e maggio; durante i mesi di giugno, luglio e agosto, seguono ad essa almeno due generazioni di virginopare attere; la penultima e fors'anche la terz'ultima generazione (non teniamo conto di quella sessuale) dell'annata constano di

attere sessupare e virginopare; l'ultima soltanto di sessupare attere (ottobre e novembre). L'uovo d'inverno viene depositato in autunno. Mancano le ibernanti.

DATI STORICI. — Il ciclo della *Phylloxera salicis* è stato studiato contemporaneamente da noi e da Börner. Nella pubblicazione del 10 novembre 1908 egli scriveva che, a quanto sembra, mancano le alate. Nella nostra Nota del 20 dicembre 1908 davamo già come definitiva la mancanza delle alate.

Il ciclo di sviluppo della *Phylloxera populi* è stato determinato da noi.

Parthenophylloxera ilicis.



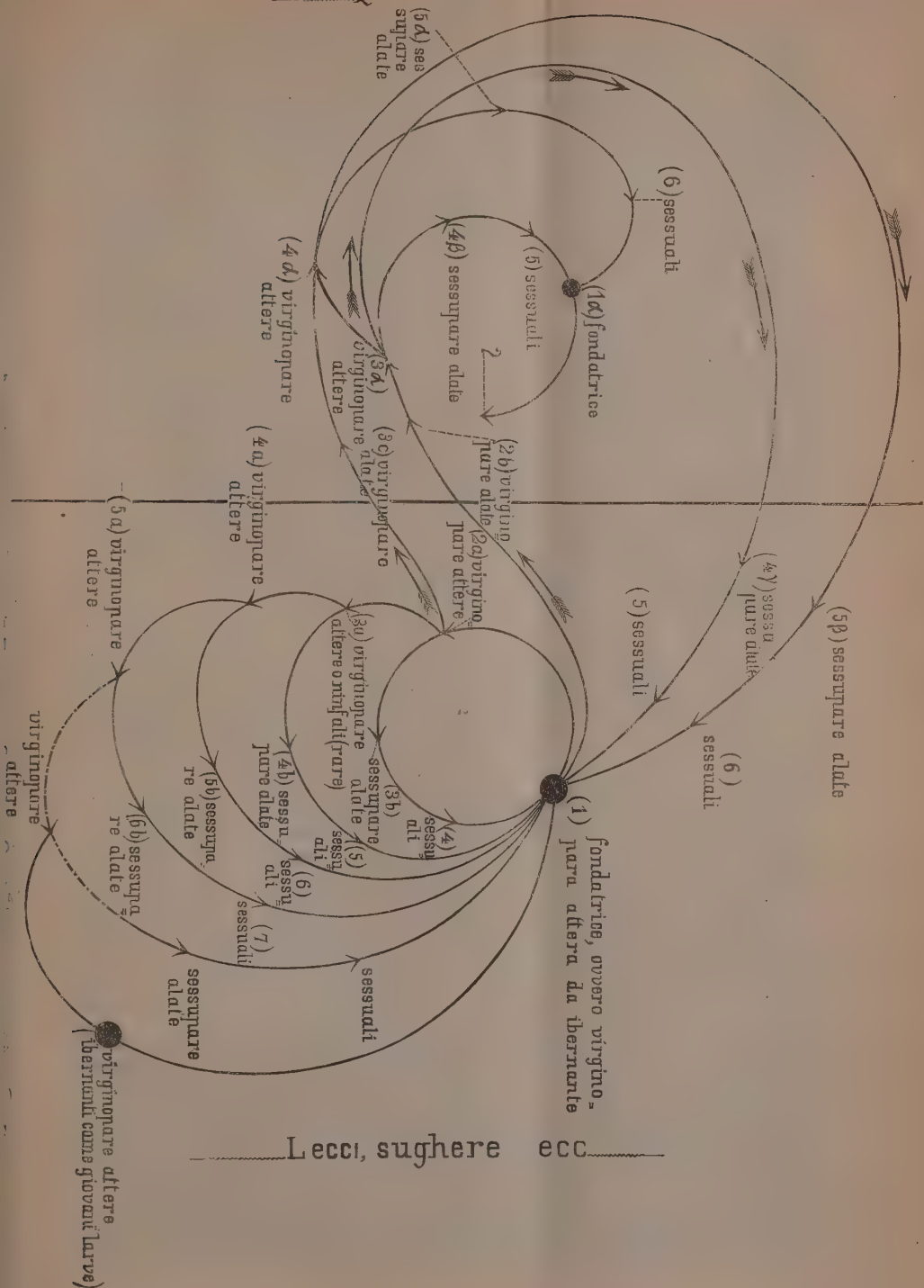
Schema del ciclo evolutivo della *Phylloxera* (subgen. *Parthenophylloxera*) *ilicis* Grassi.

NOTE. — Il ciclo — da noi seguito in serre ben esposte, ma non artificialmente riscaldate — si riduce ad una serie continua di generazioni partenogenetiche, perciò non si può distinguere una fondatrice. In inverno, in primavera ed in estate non si trovano che attere virginopare; in autunno possono comparire anche poche alate del pari virginopare. Non si constata un ibernamento, ma solo un rallentamento di sviluppo nella stagione fredda, per cui in ogni tempo si possono trovare forme in qualsiasi stadio. È forma poco abbondante, come si comporti in natura d'inverno lo ignoriamo.

DATI STORICI. — Il ciclo di questa forma è stato determinato da noi.

Phylloxera quercus.

Querce



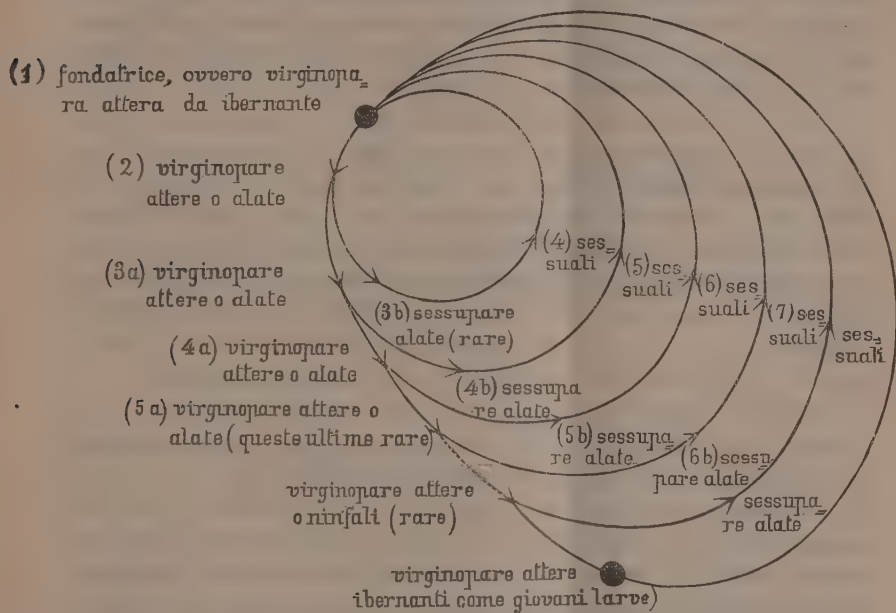
NOTE. — Della *Ph. quercus* si sono occupate nel mio laboratorio prima la dott. Foà che ha confermato l'esistenza delle virginopare alate migranti dal leccio alla quercia, e poi molto più a lungo la candidata alla laurea in scienze naturali Bonfigli, la quale sotto la mia guida ha in parte confermate e in parte corrette e largamente estese le osservazioni del Fuschini ed ha inoltre segnalata l'esistenza delle ibernanti, ma non ne ha seguito sufficientemente il destino. Questo punto incerto venne da Grassi nel corrente anno fatto oggetto di ulteriori ricerche. Da queste nuove ricerche è risultato che tutte le ibernanti sul leccio diventano virginopare attere e che la prole dà luogo a virginopare attere e alate. Due anni fa la Bonfigli aveva seguito il destino di un'unica ibernante; anch'essa l'aveva veduta diventare virginopara attera e diventar madre di attere e di alate, che da alcuni indizi suppose sessupare, contrariamente a quanto si è poi verificato. Se la supposizione della Bonfigli sia stata erronea o se, forse in rapporto con una minor durata dell'ibernamento, le alate figlie delle ibernanti possano dar luogo a sessupare, è ancora da dimostrare. A me basta mettere in rilievo che, subentrando l'inverno, le prime larve entrano in letargo; e, alla primavera, ridestandosi, si comportano perfettamente come le fondatrici nella prima generazione e come le figlie di queste nella seconda generazione. Si può esser certi che invece, se fosse continuata la buona stagione, le prime larve avrebbero continuato a diventare in parte alate sessupare e in parte virginopare attere, le quali ultime avrebbero alla loro volta dato vita ad alate sessupare e ad attere virginopare e così di seguito. Questa certezza si desume dal fatto che in certe annate la buona stagione a Roma si prolunga quasi ininterrotta sino al febbraio e in questo caso la specie in discorso continua a proliferare caratterizzata da generazioni alate sessupare e virginopare attere, senza alate virginopare. D'altra parte basta collocare alcuni nostri vasi d'esperimento in un ambiente un po' riparato e un po' tiepido per vedere che la fillossera continua a proliferare nelle forme suddette, ossia come suol fare d'estate e d'autunno e non come fa di primavera.

Tutto il ciclo evolutivo della *Phylloxera quercus* appare evidente dallo schema sopra riportato: esso è stato compilato dalla sig.^{na} dott. Bonfigli e venne da noi alquanto modificato.

Acanthaphis spinulosa.

NOTE. — Anche nell'*Acanthaphis spinulosa*, durante l'inverno, come nel *Viteus vastator*, nella *Moritsiella corticalis* ecc., restano le ibernanti e l'uovo durevole, le une sulle gemme e sui ramoscelli, l'altro sui ramoscelli. L'uovo durevole schiude assai precocemente (nella prima metà di marzo), molto prima che la pianta cominci a sviluppare le nuove foglie. Perciò la larva della fondatrice si fissa sui ramoscelli come le ibernanti e, come queste, è fornita di rostro lunghissimo. Ai primi di aprile, ancora avanti

che compaiano le prime foglie, tanto le ibernanti quanto le prime larve schiusesi dalle uova durevoli cominciano a fare le mute; verso la metà del mese diventano tutte virginopare attere adulte. (Non si distinguono in nessuno stadio le fondatrici dalle virginopare attere provenienti dalle ibernanti).



Schema del ciclo evolutivo della *Phylloxera* (subgen. *Acanthaphis*) *spinulosa*.

La prima generazione può compiersi interamente sui ramoscelli, se mancano le foglie; ma appena le foglie principiano a spuntare vi passano le fillossere in differenti stadi di sviluppo. Ogni madre depone un numero grandissimo di uova, le quali si schiudono sei o sette giorni dopo la deposizione. Verso la fine di aprile o ai primi di maggio cominciano ad apparire le prime larve della seconda generazione, le quali verso la metà del mese sono diventate adulte, in parte virginopare attere e in parte virginopare alate. Le alate migrano su altri cerri, forse anche passano dai rami, su cui si sono sviluppate, ad altri della medesima pianta, e vi depositano uova; ogni alata ne fa una ventina circa o anche più, però sempre un numero di gran lunga inferiore a quello delle virginopare attere. Le alate non producono mai macchie gialle sulle foglie, quindi probabilmente non si nutrono, però si trovano spesso col rostro infilato nella foglia, alla quale restano così fissate, come avviene per le forme ibernanti sui ramoscelli.

Le prime forme adulte della terza generazione compaiono in principio di giugno. Esse possono derivare dalle alate migratrici, o dalle virginopare attere

rimaste sulle piante originali. Nel primo caso, sono per la massima parte attere virginopare, più raramente alate virginopare, eccezionalmente alate sessupare: nel secondo caso sono per la massima parte alate virginopare, più raramente attere virginopare; però queste attere virginopare possono mancare del tutto e così alcuni cerri restano disinfettati completamente; rimangono però sulle foglie le tracce dell'infezione passata, rappresentate da macchie gialle, o da corrispondenti punti disseccati.

Le prime forme adulte della quarta generazione compaiono dal principio alla metà di luglio. Esse possono essere nipoti delle prime alate virginopare e figlie di attere virginopare, ed in questo caso sono per la massima parte alate (virginopare, o sessupare, o eccezionalmente virgino-sessupare) e in piccola parte virginopare attere (queste ultime possono anche mancare). Oppure possono essere figlie di alate virginopare, ed in questo caso sono per lo più attere virginopare; possono anche essere figlie di alate sessupare, e sono quindi individui sessuali. Perciò, a cominciare da quest'epoca, si trovano facilmente sui cerri ad un tempo tutte le varie forme di *Acanthaphis spinulosa*.

Per la circostanza che la migrazione delle alate avviene su piante eguali a quelle da cui si sono dipartite, e inoltre per il fatto che le generazioni fin dal principio si sovrappongono, cioè, incominciano a nascere e maturare gli individui di una generazione successiva prima che la madre attera virginopara abbia terminato di deporre le sue uova, non è possibile distinguere le varie generazioni, se non tenendole separate artificialmente, e questo abbiamo fatto fino alla quarta; più in là non ci siamo spinti. Possiamo tuttavia ammettere che si abbiano per le *A. spinulosa* otto o nove generazioni annuali.

Le forme alate, che, come si è detto, incominciano ad apparire in maggio, sono sempre numerose durante le generazioni successive, ed esistono ancora in novembre; esse, come fu pure detto, nella seconda generazione sono tutte virginopare, poi in parte virginopare e in piccolissima parte sessupare, ma di mano in mano aumenta il numero delle sessupare e diminuisce quello delle virginopare; qualche rara forma è virgino-sessupara (da una sola alata allevata artificialmente abbiamo avuto un maschio e una dozzina di prime larve rostrate). Dall'agosto in poi sono tutte sessupare, salvo rarissime eccezioni; ciascuna è esclusivamente masculipara ovvero femminipara; inoltre in certe epoche, per ragioni che ci sono restate ignote, predominano in modo straordinario le masculipare, in altre le femminipare, così che i due sessi non facilmente vengono a incontrarsi e il numero delle uova durevoli è assai minore di quello che si potrebbe aspettare, data la grande quantità di sessuali che si producono. Le uova di sessuali si schiudono di regola in dieci o undici giorni, ma possono impiegarne o qualcuno di meno se la stagione corre calda, o anche molti di più se le condizioni sono sfavorevoli. I maschi di regola si sviluppano più rapidamente delle femmine. Abbiamo trovato nel 1907 le prime uova durevoli già alla fine della primavera.

Il grandissimo numero di alate sessupare, superiore a quello delle attere virginopare, è un fattore che contribuisce potentemente a tenere in freno la infezione sui cerri, sicchè molte piante restano disinfettate, o hanno solo sessuali, che per sè non producono danni. Ai primi di dicembre si trovano ancora le ultime attere virginopare, che molto probabilmente appartengono alla stessa generazione delle ultime alate sessupare. Le figlie di queste attere ibernano, come prime larve, sulle gemme e sui ramoscelli; esse non sono mai molto numerose.

DATI STORICI. — La fillossera del cerro è stata scoperta da Targioni-Tozzetti, che ne ha fatto conoscere la serie virginopara attera e la serie alata. Successivamente il Del Guercio, avvalorando sospetti avanzati da altri autori, erroneamente fondeva questa specie con la *Moritsiella corticalis*. In Note precedenti la Foà pubblicava una parte del ciclo evolutivo che ora è qui esposto completamente.

Meccanica. — *Sulla torsione di un cilindro di rotazione.*
Nota del Corrisp. O. TEDONE.

1. In questa Nota ci occupiamo di una serie di quistioni che, con giusta ragione, possono essere comprese sotto il nome di problema generale della torsione di un cilindro di rotazione. La soluzione ne è sempre molto semplice, per quanto non sia a mia conoscenza che essa sia stata mai data da altri, ed ha qualche importanza perchè conduce ad una generalizzazione della formola di Coulomb e ad un caso semplice in cui si può sperimentare il noto principio intuitivo di de Saint-Venant.

Supponiamo che il cilindro che vogliamo prendere in considerazione abbia per lunghezza h ed R per raggio della base. Scegliamo quindi gli assi coordinati in modo che l'origine sia nel centro di una delle basi e che l'asse del cilindro cada sulla parte positiva dell'asse z ; e, introducendo coordinate cilindriche, poniamo:

$$(1) \quad x = l \cos \psi, \quad y = l \sin \psi.$$

Le quistioni a cui abbiamo alluso in principio sono quelle quistioni d'equilibrio su un cilindro di rotazione in cui sulla superficie laterale e sulle due basi sono dati gli spostamenti, ovvero le tensioni, sotto le rispettive forme:

$$(2) \quad u = -u_\psi \sin \psi, \quad v = u_\psi \cos \psi, \quad w = 0$$

$$(3) \quad L = -T_\psi \sin \psi, \quad M = T_\psi \cos \psi, \quad N = 0,$$

dove u_ψ e T_ψ si suppongono funzioni di z soltanto sulla superficie laterale e di l soltanto sulle due basi.

2. Mostriamo intanto dapprima che, se le condizioni in superficie sono della natura di quelle da noi indicate, gli spostamenti u, v, w hanno la forma (2) anche nei punti interni al cilindro dove u_ψ è allora una funzione di l e z da determinarsi opportunamente. Ammesso, infatti, che u, v, w abbiano sempre la forma (2), si soddisfa alle equazioni dell'equilibrio elastico per un corpo isotropo prendendo per u_ψ una funzione qualunque di l e z soddisfacente all'equazione

$$(4) \quad \frac{\partial^2 u_\psi}{\partial l^2} + \frac{1}{l} \frac{\partial u_\psi}{\partial l} - \frac{u_\psi}{l^2} + \frac{\partial^2 u_\psi}{\partial z^2} = 0$$

e, per convincersene, basta osservare che, nella ipotesi testè fatta, è $\theta = 0$ e quindi u e v sono funzioni armoniche. Inoltre, nella stessa ipotesi, si trova subito che, sulla superficie laterale del cilindro e sulle basi, le tensioni hanno la forma (3) dove, sulla superficie laterale, è

$$T_\psi = \mu \left(\frac{\partial u_\psi}{\partial l} - \frac{u_\psi}{l} \right);$$

sulle due basi, invece,

$$T_\psi = \mp \mu \frac{\partial u_\psi}{\partial z},$$

il segno — valendo per la base $z=0$ ed il segno + per l'altra. Ciò basta a dimostrare il nostro asserto perchè la quistione da risolvere è ridotta, in ogni caso, a determinare la funzione u_ψ di l e z nel campo da $l=0$ ad $l=R$, e da $z=0$ a $z=h$, in modo che in questo campo sia finita e soddisfi alla (4); per $l=R$, u_ψ , ovvero $\frac{\partial u_\psi}{\partial l} - \frac{u_\psi}{l}$, acquisti valori assegnati in funzione di z e, infine, per $z=0, z=h$, u_ψ , ovvero $\frac{\partial u_\psi}{\partial z}$, acquisti dati valori in funzione di l .

Comunque siano scelte le condizioni ai limiti, questa quistione si risolve sempre senza difficoltà con i soliti metodi. Ci limiteremo perciò a considerare soltanto i due casi, particolarmente importanti, in cui: 1°) per $l=R$ sia $\frac{\partial u_\psi}{\partial l} - \frac{u_\psi}{l} = 0$ e quindi sono nulle le tensioni applicate ai punti della superficie laterale del cilindro; 2°) per $z=0$ sia $u_\psi = 0$, ovvero $\frac{\partial u_\psi}{\partial z} = 0$, e quindi, sulla base $z=0$ del cilindro siano nulli gli spostamenti, ovvero le tensioni; 3°) per $z=h$, $\frac{\partial u_\psi}{\partial z}$ assuma dati valori in funzione di l e quindi, sulla base $z=h$ del cilindro, sono applicate delle tensioni aventi la forma (3) e del resto, distribuite in un modo qualunque.

3. Per costruire la soluzione del problema nei due casi da noi indicati, poniamo:

$$\text{Sen } x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \quad \text{Cos } x = \frac{e^x + e^{-x}}{2},$$

chiamiamo $J_1(x)$ la funzione di Bessel di prim'ordine e di prima specie, ed osserviamo, allora, che le due funzioni:

$$(5) \quad J_1\left(k \frac{l}{R}\right) \text{Sen}\left(k \frac{z}{R}\right), \quad J_1\left(k \frac{l}{R}\right) \text{Cos}\left(k \frac{z}{R}\right)$$

soddisfano alla condizione

$$(6) \quad \left(\frac{\partial u_\psi}{\partial l} - \frac{u_\psi}{l}\right)_{l=k} = 0$$

se k è radice dell'equazione

$$(6') \quad k J_1'(k) - J_1(k) = 0.$$

Inoltre, le due funzioni (5) sono sempre finite e, per $z=0$, si annullano la prima di esse e la derivata rispetto a z della seconda. Abbiamo dunque, in queste due funzioni, le soluzioni elementari delle due quistioni che vogliamo risolvere. E le soluzioni generali saranno subito costruibili, se riusciamo a porre i valori dati di $\frac{\partial u_\psi}{\partial z}$ per $z=h$, nell'intervallo da $l=0$ a $l=R$, sotto la forma

$$\frac{T_\psi}{\mu} = \left(\frac{\partial u_\psi}{\partial z}\right)_{z=h} = \sum_i A_i J_1\left(k_i \frac{l}{R}\right)$$

le k_i essendo le infinite radici reali della (6') e le A_i costanti determinate con le solite regole.

Ora, notando che, se k_i è radice della (6'),

$$\int_0^R l^2 J_1\left(k_i \frac{l}{R}\right) dl = 0,$$

si deduce che, affinchè ciò sia possibile, i valori dati per T_ψ sulla base $z=h$ del cilindro devono esser tali che

$$(7) \quad \int_0^R l^2 T_\psi dl = 0.$$

Però, anche quando questa condizione non è verificata, si può sempre trovare

una costante A tale che $T_\psi - A l$ vi soddisfi, bastando prendere

$$A = \frac{4}{R^4} \int_0^R l^3 T_\psi dl.$$

Si potrà allora scrivere

$$\frac{T_\psi}{\mu} = \left(\frac{\partial u_\psi}{\partial z} \right)_{z=h} = \frac{A}{\mu} l + \sum_i A_i J_1 \left(k_i \frac{l}{R} \right)$$

e $\frac{A}{\mu} l$, come ogni altro termine della serie a secondo membro, soddisfa alla condizione (6), anzi vi soddisfa identicamente.

Il significato della condizione (7) si trova subito, osservando che, nel nostro caso, le tensioni applicate ai punti della base del cilindro $z = h$, hanno una somma nulla ed un momento M parallelo all'asse z e determinato dalla formola

$$M = 2\pi \int_0^R l^2 T_\psi dl;$$

per cui la condizione in parola equivale all'altra che le tensioni applicate alla base $z = h$ si fanno equilibrio come se fossero applicate ai punti di un sistema rigido. Ne viene che, nel caso in cui si richiede che le tensioni applicate alla base $z = 0$ siano nulle, per la possibilità del problema si richiede che la (7) sia verificata; nell'altro caso, invece, in cui si richiede che per $z = 0$ sieno nulli gli spostamenti, la condizione (7) può essere verificata e può anche non esserlo.

Ciò stabilito, le due formole

$$(8) \quad u_\psi = \frac{A}{\mu} l z + R \sum_i \frac{A_i}{k_i} J_1 \left(k_i \frac{l}{R} \right) \frac{\text{Sen} \left(k_i \frac{z}{R} \right)}{\text{Cos} \left(k_i \frac{h}{R} \right)},$$

$$(8') \quad u_\psi = R \sum_i \frac{A_i}{k_i} J_1 \left(k_i \frac{l}{R} \right) \frac{\text{Cos} \left(k_i \frac{z}{R} \right)}{\text{Sen} \left(k_i \frac{h}{R} \right)}$$

risolvono il problema propostoci nei due casi che abbiamo detto di voler considerare.

4. Pel seguito ci limiteremo a considerare soltanto la (8). L'angolo di cui ogni elemento del cilindro rota intorno all'asse z è dato da

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\psi}{\partial l} + \frac{u_\psi}{l} \right)$$

e quindi gli elementi che sono sulla superficie laterale rotano di $\frac{1}{R} (u_\psi)_{l=R}$.

Chiamando torsione del cilindro l'angolo ω di cui hanno rotato intorno all'asse z gli elementi che sono sul contorno della base $z = h$, avremo perciò

$$(9) \quad \omega = 2 \frac{M}{\pi \mu R^4} h + \sum_i \frac{A_i}{k_i} J_1(k_i) \frac{\text{Sen} \left(k_i \frac{h}{R} \right)}{\text{Cos} \left(k_i \frac{h}{R} \right)}$$

che è una generalizzazione della formola di Coulomb. Otteniamo quest'ultima formola quando i valori dati per T_ψ sulla base $z = h$ sono semplicemente proporzionali ad l , essendo, in quest'ultimo caso le A_i identicamente nulle.

5. La deformazione del cilindro, in generale, non solo dipende dal momento M del sistema delle tensioni applicate ai punti della sua base libera, ma dipende anche dal modo con cui queste tensioni sono distribuite su questa base.

Supponiamo però ora che il raggio R sia così piccolo da potersi considerare come infinitesimo rispetto ad h . Per esaminare quello che accade in questa ipotesi dobbiamo distinguere tre casi: 1°) z è dell'ordine di grandezza di R ; 2°) z e $h - z$ sono dell'ordine di grandezza di h ; 3°) $h - z$ è dell'ordine di grandezza di R . Nel primo caso è permesso di sostituire la (8)

$$u_\psi = \frac{A}{\mu} lz + 2R \sum_i \frac{A_i}{\mu} J_1 \left(k_i \frac{l}{R} \right) e^{-k_i \frac{h}{R}} \text{Sen} \left(k_i \frac{z}{R} \right),$$

con l'altra mentre negli altri due casi si può sostituire con la formola

$$u_\psi = \frac{A}{\mu} lz + R \sum_i \frac{A_i}{k_i} J_1 \left(k_i \frac{l}{R} \right) e^{-k_i \frac{h-z}{R}};$$

e perciò, nei primi due casi, la parte principale di u_ψ è $\frac{A}{\mu} lz$, mentre nel terzo caso l'altra parte non è più trascurabile. Tutto ciò è conforme all'accennato principio di de Saint-Venant.

Nella stessa ipotesi precedente, la formola (9) diventa

$$\omega = 2 \frac{M}{\pi \mu R^4} h + \sum_i \frac{A_i}{k_i} J_1(k_i)$$

da cui discende che, per l'esattezza della formola di Coulomb, non è sufficiente ammettere R infinitesimo, ma, se non si vogliono fare ipotesi speciali sulla distribuzione delle tensioni sulla base libera del cilindro, bisogna anche contare la torsione fino ad un punto sufficientemente distante dall'estremo.

6. Noi abbiamo supposto in questa Nota che il cilindro sia costituito di materiale isotropo. Effettivamente, però, i nostri calcoli restano validi anche se si suppone soltanto che l'asse z sia un asse di isotropia. Se, infatti, ci troviamo in questo caso e poniamo, in conseguenza, pel potenziale elastico

$$- \Pi = A(a + b)^2 + 2Cc(a + b) + Cc^2 + 2D(h^2 - ab) + 2E(f^2 + g^2)$$

dove A, B, \dots, E sono costanti ed a, b, \dots, h le componenti della deformazione, costruendo le equazioni dell'equilibrio elastico e ponendo poi in esse: $w = 0, a + b = 0$ conseguenze dell'ipotesi (2), si trova che u soddisfa all'equazione

$$D \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + E \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0$$

e che alla stessa equazione soddisfa anche v . Perciò la u_ψ , invece che alla (4), deve soddisfare ora all'equazione

$$\frac{\partial^2 u_\psi}{\partial l^2} + \frac{1}{l} \frac{\partial u_\psi}{\partial l} - \frac{u_\psi}{l^2} + \frac{E}{D} \frac{\partial^2 u_\psi}{\partial z^2} = 0.$$

Quindi, le A_i e le k_i avendo il significato di prima, la (8) sarà, semplicemente, sostituita dall'altra

$$u_\psi = 2 \frac{M}{\pi E R^4} l z + R \sqrt{\frac{E}{D}} \sum_i \frac{A_i}{k_i} J_1 \left(k_i \frac{l}{R} \right) \frac{\text{Sen} \left(k_i \frac{z}{R} \sqrt{\frac{D}{E}} \right)}{\text{Cos} \left(k_i \frac{h}{R} \sqrt{\frac{D}{E}} \right)}$$

e da una formola analoga sarà sostituita la (8').

Fisica Matematica. — *Sulla distribuzione della massa nell'interno dei pianeti.* Nota del Corrisp. G. LAURICELLA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Ricerche dilatometriche. Nuova forma di dilatometro per miscele di liquidi* ⁽¹⁾. Nota I del Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI e di G. BUGLIA.

I cambiamenti di stato delle sostanze proteiche durante i processi di soluzione e di precipitazione, di coagulazione enzimatica e termica, di scissione idrolitica ecc. sono stati, in questi ultimi anni, oggetto di numerose e profonde indagini, e i risultati finora ottenuti sono veramente soddisfacenti. Per mettere in evidenza e seguire analiticamente quei cambiamenti di stato chimico-fisico, i più svariati metodi sono stati utilizzati, che qui non accade di ricordare.

Un solo metodo non è stato finora, che noi si sappia, applicato allo studio di quei problemi: esso è il metodo dilatometrico. E pure è lecito supporre che variazioni di volume del sistema in esame occorranco quando in esso si svolge qualcuno dei processi dianzi ricordati, p. es. durante la coagulazione del plasma sanguigno e del latte, durante la digestione peptica o triptica delle proteine alimentari ecc.

Non appena noi ci siamo accinti all'indagine dilatometrica dei processi enumerati, ci siamo, però, subito accorti che bisognava innanzi a tutto escogitare una nuova forma di dilatometro, il quale permettesse che, a un dato momento, avvenisse la mescolanza di due liquidi (la soluzione o sospensione di proteina da una parte, e il reagente dall'altra), senza che occorresse di far subire alcuna manipolazione all'apparecchio, e dopo che i due liquidi avessero raggiunto la temperatura costante del termostato.

Descriviamo in questa prima Nota l'apparecchio da noi ideato a tale scopo. Nelle Note successive renderemo conto dei risultati finora ottenuti, che ci sembrano soddisfacenti.

Principio su cui è fondato l'apparecchio.

Il principio su cui è fondato l'apparecchio è assai semplice: due recipienti possono comunicare ampiamente fra loro, e quindi i liquidi in essi contenuti mescolarsi, quando avviene la fusione di un setto, che li separa, setto formato da una sostanza fusibile ad una data temperatura. Variando il grado di fusibilità del setto si può variare la temperatura alla quale si desidera che avvenga la mescolanza dei liquidi. Naturalmente i liquidi contenuti nei due recipienti non devono essere di tale natura o contenere sostanze capaci di sciogliere il setto che li separa.

⁽¹⁾ Ricerche fatte nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

Descrizione dell'apparecchio.

L'apparecchio (fig. 1) si compone delle seguenti parti:

1) Una bolla di vetro, *a*, a forma di stomaco, che da un lato porta saldato un capillare *b*, e dall'altro presenta un'apertura, smerigliata sulla faccia interna, avente forma di collo di bottiglia (*a'*).

2) Un tubo cilindrico *c* che, essendo smerigliato per un certo tratto della sua faccia esterna, si adatta perfettamente a guisa di tappo nell'apertura suddetta. L'estremità inferiore di questo tubo arriva nella bolla *a* e presenta un lieve restringimento (*c'*) con orlo piano, arrotondato.

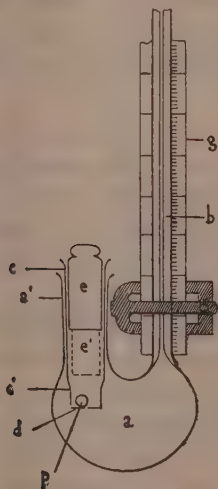


FIG. 1.

3) Un dischetto *d* di vetro, o di ebanite, di diametro eguale al diametro esterno dell'estremità inferiore del tubo *c*. Questo dischetto ha un piccolo forellino nel centro.

4) Un tappo *e* di vetro pieno, smerigliato, che chiude l'apertura superiore del tubo cilindrico *c*. Questo tappo può essere di varia lunghezza (*e'*).

5) Una pallina di vetro *p* situata nell'interno del tubo *c*.

6) Una scala millimetrata *g* fissata dietro al capillare.

Modo di usare l'apparecchio.

Dopo avere lavato tutte le parti costituenti l'apparecchio con miscela di acido solforico e bicromato di potassio, con acqua comune, e ripetutamente con acqua distillata bollita, si riempie il tubo *c* e la bolla *a* coi liquidi di cui si vuol conoscere la variazione di volume quando si mescolano fra loro.

Riempimento del tubo c. — Al di sopra del dischetto (*d*) posto su di una lastra di vetro, si adatta l'apertura inferiore del tubo *c* in modo che questo abbandonato a sè rimanga verticale. Con un piccolo pennello intriso di paraffina fusa o di grasso fuso si passa

tutto attorno al dischetto così che questo, dopo che la paraffina o il grasso si è solidificato, rimanga aderente all'estremità inferiore del tubo *c*. Allora con una sottile spatola metallica si stacca il dischetto dalla lastra di vetro e si toglie il superfino di paraffina o di grasso aderente all'estremità del tubo *c*. È utile poi con lo stesso pennellino rendere più salda, ove occorra, l'unione fatta e assicurarsi che fra il tubo e il dischetto non passa liquido. Tenendo quindi applicato il polpastrello di un dito al forellino del dischetto, si riempie il tubo di liquido, e vi si pone dentro la pallina di vetro. Si chiude l'apertura superiore del tubo *c* col tappo *e* lievissimamente ingrassato. La pressione che si esercita sul liquido, quando si introduce il tappo, farebbe forse staccare il dischetto se questo non presentasse il forellino, da cui esce una certa quantità di liquido.

Riempito così il tubo *c*, e dopo avere constatato che nell'interno non v'è rimasta la più piccola bolla d'aria, lo si capovolge, e con carta bibula si assorbe il poco liquido che rimane nelle vicinanze del forellino del dischetto; infine si chiude il forellino con una piccola goccia di paraffina fusa.

Riempimento della bolla a. — Occorre avere l'avvertenza di riempire la bolla *a* con liquido ad una temperatura di poco inferiore (4° - 5° C.) a quella alla quale avviene la fusione della paraffina o del grasso di cui ci si è serviti per fissare il dischetto *d* al tubo *c*. Giacchè, trascurando questa precauzione, quando poi si porta l'apparecchio alla detta temperatura di fusione (vedi appresso), il liquido contenuto nella bolla *a*, che già s'era innalzato per un certo tratto nel capillare al momento dell'introduzione del tubo *c* nell'apertura *a*¹, continua ad innalzarsi e potrebbe raggiungere l'estremo superiore del capillare. La qual cosa renderebbe impossibile l'osservazione se la mescolanza dei due liquidi desse luogo ad un aumento di volume considerevole.

Introdotta il tubo *c* nell'apertura (*a*¹) della bolla *a*, dopo aver leggermente ingrassato le parti smerigliate, si ascinga all'esterno l'apparecchio, e con paraffina o con altra sostanza fusibile a temperatura molto elevata si ricopre a guisa di cappuccio il tappo *e*, l'orlo sporgente del tubo *c* e l'estremità superiore dell'apertura *a*¹. Questo cappuccio serve a fissare ancora meglio il tappo *e* e il tubo *c*.

Così preparato l'apparecchio lo si immerge in un termostato ad acqua assai profondo sino a quasi all'estremità superiore del capillare.

La temperatura del termostato deve essere costante e regolata in modo che la paraffina o il grasso col quale si è fissato il dischetto *d* al tubo *c* fonda lentamente (circa in $30'$). Così si ha la certezza che il liquido contenuto nel dilatometro ha raggiunto la temperatura del termostato prima che avvenga il distacco del dischetto. Della qual cosa del resto possiamo assicurarci osservando se la colonna liquida rimane ad un livello stazionario nel capillare. Alcune volte, quando la paraffina o il grasso si è fuso, il peso della pallina di vetro è sufficiente a far staccare il dischetto, e a permettere la mescolanza del liquido contenuto nel tubo *c* col liquido contenuto nella bolla *a*. Ma più spesso è necessario facilitare il distacco, afferrando l'estremità superiore del capillare e imprimendo all'apparecchio, senza toglierlo dal termostato, alcuni rapidi e brevi movimenti dall'alto al basso.

Avvenuto il distacco del dischetto, a vari intervalli di tempo si agita di nuovo l'apparecchio e si osserva l'altezza a cui giunge la colonna liquida nel capillare. L'osservazione deve continuare sino a che si è certi che l'altezza rimane costante.

Precauzioni necessarie per evitare alcune cause di errore.

Come per gli altri dilatometri, è assolutamente necessario evitare la presenza o la formazione di bollicine gassose nell'interno dell'apparecchio. Per raggiungere questo scopo, oltre che lavare, come si disse, l'apparecchio con acido solforico ed acqua bollita, con-

viene far bollire i liquidi che vi si mettono dentro, oppure usare, se si tratta di soluzioni acquose, acqua in precedenza bollita. In alcuni casi però questo non essendo possibile (come ad esempio nel caso dei liquidi dell'organismo, siero del sangue ecc.), si ricorre a quest'altro mezzo: si lasciano i liquidi per un tempo sufficientemente lungo ad una temperatura eguale o un poco superiore alla temperatura del termostato, cioè a quella temperatura alla quale si vuol fare avvenire la mescolanza dei due liquidi.

Del resto, indipendentemente dal fatto che così si può evitare la formazione di bollicine gassose, conviene riscaldare in precedenza i liquidi e porli nell'apparecchio (tanto nel tubo *c*, quanto nella bolla *a*) ad una temperatura non molto inferiore a quella alla quale avverrà la mescolanza, non soltanto perchè in questo modo, come già si disse, si potrà utilizzare per l'osservazione dilatometrica tutta o quasi tutta la lunghezza del capillare, ma anche affinchè il liquido che si pone nel tubo *c* non subisca un aumento di volume molto grande, per cui avverrebbe il distacco del dischetto prima della fusione della paraffina o del grasso, e quindi prima che i liquidi avessero raggiunto la temperatura del termostato. Si noti che, data la distensibilità dell'anello di paraffina in prossimità del punto di fusione di essa, la dilatazione del liquido contenuto nel tubo *c* non può essere notevolmente impedita.

Una modificazione dell'apparecchio sopra descritto.

L'esperienza acquistata durante le ricerche finora eseguite, di cui renderemo conto nelle successive Note, ci ha consigliato una semplificazione dell'apparecchio già descritto.

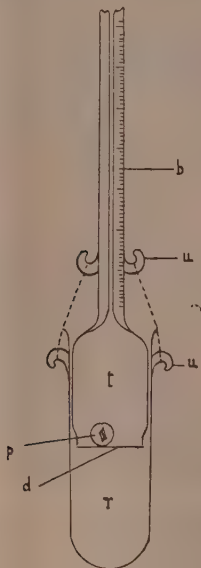


Fig. 2. — *t*, tappo vuoto; *r*, recipiente cilindrico, *u*, uncini di vetro.

Infatti, come si vede nella fig. 2, il dilatometro può essere costituito di due sole parti: un tappo vuoto *t*, al quale è saldato il capillare, e un recipiente cilindrico *r*.

Il tappo vuoto (*t*) sostituisce il tubo *c* dell'altro apparecchio; il recipiente cilindrico (*r*) sostituisce la bolla *a*.

I vantaggi che presenta questa nuova forma dell'apparecchio sono i seguenti:

1) Una sola smerigliatura.

2) Più facilmente si possono mescolare liquidi a volumi eguali, oppure a volumi molto differenti. Infatti ci possiamo servire dell'apparecchio in modo da riempire tanto il recipiente r come il tappo t con lo stesso liquido (in questo caso la fissazione del dischetto d) diventa inutile e sarà sufficiente servirci di un vetrino copri oggetti che al momento della introduzione del tappo nel recipiente si staccherà spontaneamente), e porre nell'interno del recipiente r un piccolo tubicino ripieno di altro liquido e otturato alle due estremità con un sottile cappuccetto di paraffina, o con un piccolo tappo di grasso, a seconda della temperatura alla quale si vuole avvenga la mescolanza.

3) La forma cilindrica dell'apparecchio permette di ottenere una mescolanza dei due liquidi più rapida e uniforme: giacchè se si mette nell'interno della pallina p un pezzetto di ferro si può facilmente, con un'elettrocalamita, imprimere ad essa dall'esterno movimenti di abbassamento e innalzamento. La qual cosa è utile quando i due liquidi diffondono lentamente.

Coll'uso dell'elettrocalamita si potrà anche determinare il distacco del dischetto e quindi la mescolanza dei due liquidi al momento voluto.

Del resto, il principio rimanendo lo stesso, si può dare all'apparecchio forme diverse. E noi stiamo, infatti, costruendone un altro che certamente sarà migliore dei due qui descritti.

Chimica fisica. — Ricerche dilatometriche. Primi risultati riguardanti soluzioni non colloidali ⁽¹⁾. Nota II del Corrispondente F. BORTAZZI e G. BUGLIA.

Abbiamo innanzi tutto determinato la capacità delle varie parti componenti il nostro apparecchio ⁽²⁾.

La capacità del tubo c può essere diminuita a volontà introducendo in esso invece del tappo e più corto, tappi di forma eguale ma di lunghezza variabile, nel qual modo lo spazio che rimane fra l'estremità inferiore del tappo e il disco che chiude inferiormente il tubo c può essere ridotto a un volume minore di un cm^3 .

Anche la capacità della bolla a può essere ridotta, per es. introducendovi palline di vetro.

Capacità delle varie parti del nostro dilatometro.

- 1) Mercurio contenuto nel tubo c (chiuso superiormente col tappo e , inferiormente col dischetto d e colla pallina di vetro p nell'interno): gr. 14,5999 alla temperatura di $23^{\circ},5\text{ C}$.

⁽¹⁾ Ricerche eseguite nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

⁽²⁾ Vedi questi *Rendiconti*, pag. 628.

Quindi la capacità del tubo *c* alla temperatura di 23°,5 C. era: $14,5999 \times 0,073867$ (volume di 1 gr. di mercurio alla temperatura di 23°,5 C.) = $1,07845 \text{ cm}^3$.

2) Mercurio contenuto nella bolla *a* (dopo aver situato il tubo *c* nell'apertura *a'*): gr. 292,7506 alla temperatura di 23°,5 C.

Quindi la capacità della bolla *a* alla temperatura di 23°,5 C. era: $292,7506 \times 0,073867 = 21,6246 \text{ cm}^3$.

(3) Mercurio contenuto in cm. 41,2 del capillare alla temperatura di 23°,5 C: gr. 1,7305.

Quindi la capacità di cm. 41,2 del capillare alla temperatura di 23°,5 C. era: $1,7305 \times 0,073867 = 0,127827 \text{ cm}^3$. E la capacità di 1 cm. del capillare era:

$$\frac{0,127827}{41,2} = 0,0031026 \text{ cm}^3.$$

La lunghezza del capillare era di 70 cm.

Le determinazioni seguenti furono fatte coll'apparecchio descritto, alla temperatura di 38°,8-39° C.

Per fissare il dischetto *d* all'apertura inferiore del tubo *c* usammo paraffina del commercio fusibile a 38° C circa.

Dopo aver constatato con ripetute determinazioni, nelle quali abbiamo riempito di acqua tanto il tubo *c* quanto la bolla *a*, che non si danno apprezzabili variazioni del volume totale del liquido quando avviene la mescolanza dell'acqua contenuta nei due recipienti, e dopo avere stabilito che le oscillazioni di temperatura del termostato di 0°,1 C davano una variazione massima dell'altezza del liquido nel capillare di cm. 0,15, abbiamo determinato innanzi tutto le variazioni volumetriche che si osservano quando si mescolano soluzioni più o meno concentrate di elettroliti con acqua.

I. Il tubo *c* è riempito con una soluzione di Na Cl al 30 % (circa). La bolla *a* è riempita con acqua.

Ore.	Temperatura.	Variazioni del volume in cm. del capillare (1).	Osservazioni.
10.40'			
45	38°,8C.	+ 0,35	Immersione dell'apparecchio nel termostato.
50		+ 0,05	
55	"	0,00	
11.00		0,00	
10	"	0,00	
28			Si agita; cade la pallina.
29		— 6,25	
31	"	— 6,20	
37		— 6,20	
47		— 6,20	Si agita.
12.43		— 6,35	Si agita.
13.10		— 6,35	
40	"	— 6,30	
15.00		— 6,30	
30		— 6,30	Si agita.
16.15	"	— 6,30	

(1) Lo zero corrisponde all'altezza della colonna liquida nel capillare allorchè i liquidi contenuti nel dilatometro si sono messi in equilibrio di temperatura col termostato.

Le cifre precedute dal segno negativo (—) corrispondono alla diminuzione di volume, quelle precedute dal segno positivo (+) corrispondono all'aumento di volume del liquido contenuto nel dilatometro.

In questa determinazione si è osservato un abbassamento del liquido nel capillare di 63 mm, ossia una diminuzione del volume totale di 0,01954 cm³.

II. Il tubo *c* è riempito con una soluzione di Na Cl 5,5% (circa). La bolla *a* è riempita con acqua.

Ore.	Temperatura.	Variazioni del volume in cm. del capillare.	Osservazioni.
18. 3'			Immersione dell'apparecchio nel termostato.
10	38°,9C.	+ 0,25	
16		+ 0,10	
25	"	0,00	
33		0,00	
37			Si agita; cade la pallina.
42		— 0,45	Si agita.
50	"	— 0,55	
19.00		— 0,60	Si agita.
10		— 0,60	
9.45	"	— 0,55	
10.10		— 0,55	

In questa determinazione si è osservato una diminuzione del volume totale di 0,00171 cm³.

III. Il tubo *c* è riempito con una soluzione di Na OH 1,97 n. La bolla *a* è riempita con acqua.

Ore.	Temperatura.	Variazioni del volume in cm. del capillare.	Osservazioni.
13 45'	38°,8C.	+ 0,10	Immersione dell'apparecchio nel termostato.
20	38°,9	0,00	Si agita; cade la pallina.
25		— 2,15	
30	38°,8	— 2,40	Si agita.
38		— 2,45	
15.19		— 2,50	
16.00		— 2,55	
40		— 2,55	
17.00		— 2,50	
15		— 2,50	

In questa determinazione si è osservato una diminuzione del volume totale di 0,00775 cm³.

IV. Il tubo *c* è riempito con una soluzione di H_2SO_4 1 n. La bolla è riempita con acqua.

Ore.	Temperatura.	Variazioni del volume in cm. del capillare.	Osservazioni.
15.20'			Immersione dell'apparecchio nel termostato.
26	38°,8C.	+ 0,30	
29		+ 0,05	
35		0,00	
45		0,00	
55		0,00	
57			Si agita; cade la pallina.
58		— 0,70	
16.00		— 1,05	Si agita.
8		— 1,10	
40		— 1,05	Si agita.
17.00	38°,82	— 1,00	
15	38°,8	— 1,05	
30		— 1,05	

In questa determinazione si è osservato una diminuzione del volume totale di 0,00326 cm³.

V. Il tubo *c* è riempito con una soluzione di HCl 1 n. La bolla *a* è riempita con acqua.

Ore.	Temperatura.	Variazioni del volume in cm. del capillare.	Osservazioni.
10.40'			Immersione dell'apparecchio nel termostato.
46	38°,85C.	+ 0,43	
11.00		+ 0,02	
10		0,00	
16		0,00	
25		0,00	Si agita; cade la pallina.
27		— 0,18	
45		— 0,19	
12.40	38°,88	— 0,33	Si agita.
14. 8	38°,82	— 0,23	Si agita.
40	38°,85	— 0,43	
55	38°,88	— 0,19	Si agita.
15.10	38°,85	— 0,33	
16.00		— 0,33	

In questa determinazione si è osservato una diminuzione del volume totale di 0,00102 cm³.

Ciascuno degli esperimenti sopra riferiti fu ripetuto più volte, e i risultati furono sempre gli stessi.

Come si vede, l'apparecchio è molto sensibile, e i risultati sono soddisfacenti.

Ciò non ostante abbiamo voluto confrontare le variazioni di volume direttamente osservate con quelle teoriche calcolate in base ai valori del peso specifico dei due liquidi prima che si mescolino e del miscuglio di essi.

VI. Il tubo *c* è riempito con una soluzione di NaCl avente il peso specifico di 1,14909, corretto a 4° C. e al vuoto. La bolla *a* è riempita con acqua.

Ore.	Temperatura.	Variazioni del volume in cm. del capillare.	Osservazioni.
16. 6'			Immersione dell'apparecchio nel termostato.
20	38°,85C.	+ 0,08	
37		— 0,02	
41	38°,83	+ 0,03	
50		+ 0,03	
17. 8		0,00	Si agita; cade la pallina.
9		— 4,28	Si agita.
30		— 4,28	
45	38°,88	— 4,13	Si agita.
18.00		— 4,13	
7	38°,85	— 4,23	
10	38°,83	— 4,28	

In questa determinazione si è osservato una diminuzione del volume totale di 0,01327 cm³. (abbassamento della colonna liquida nel capillare di mm. 42,8). La determinazione di peso specifico della miscela della soluzione di Na Cl e dell'acqua poste nell'apparecchio, dette il valore di 1,0008 corretto a 4° C. e al vuoto.

VII. È ripetuto l'esperimento con gli stessi liquidi e nelle stesse condizioni.

Ore.	Temperatura.	Variazioni del volume in cm. del capillare.	Osservazioni.
12. 2'		+ 0,10	Immersione dell'apparecchio nel termostato.
10	38°,85	0,00	
17		+ 0,05	
20		0,00	Si agita; cade la pallina.
18. 8		— 4,65	
10		— 4,45	Si agita.
40		— 4,25	
14.20		— 4,25	
45		— 4,25	
15. 5		— 4,25	
40		— 4,25	
16		— 4,25	
17		— 4,25	

In questa determinazione si è osservato una diminuzione del volume totale di 0,01318 cm³ (abbassamento della colonna liquida nel capillare di mm. 42,5).

Essendo il peso specifico della soluzione di NaCl posta nel tubo *c* 1,14909, ed essendo la capacità del tubo *c* (misurata col mercurio alla temperatura di 23°,5C.) di 1,07845 cm³, il volume della soluzione di NaCl (V_{NaCl}) contenuta nel tubo *c* alla temperatura di 38°,5C diventa, calcolando la dilatazione di una tale soluzione di NaCl secondo le tabelle del Landolt ⁽¹⁾:

cm³ 1,08157 = V_{NaCl} , ossia il peso della soluzione (P_{NaCl}) sarà eguale a $1,14909 \times 1,08157 = \text{gr. } 1,24282 = P_{\text{NaCl}}$.

Inoltre essendo la capacità della bolla *a* (misurata col mercurio alla temperatura di 23°,5C) di cm³ 21,6246, il volume dell'acqua ($V_{\text{H}_2\text{O}}$) contenuta nella bolla *a* alla temperatura di 38°,5C diventa (secondo le tabelle del Landolt ⁽²⁾):

cm³ 21,6515 = $V_{\text{H}_2\text{O}}$; ossia il peso dell'acqua ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) sarà eguale a $21,6515 \times 0,9928$ (peso di 1 cm³ di H₂O a 38°,5C) = gr. 21,4955 = $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

Infine, essendo il peso specifico della miscela (*p*) della soluzione di NaCl contenuta nel tubo *c* e dell'acqua contenuta nella bolla *a* 1,0008, avremo:

$$P_{\text{NaCl}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = (V_{\text{NaCl}} + V_{\text{H}_2\text{O}} + x) p,$$

in cui *x* è la variazione di volume. Ossia:

$$1,2428 + 21,4955 = (1,08157 + 21,6515 + x) 1,0008,$$

ossia:

$$\frac{22,7383}{1,0008} = 22,7331 + x,$$

da cui:

$$x = \frac{22,7383}{1,0008} - 22,7331 = -0,0130 \text{ cm}^3.$$

Calcolando la diminuzione di volume in cm. di capillare, si ottiene:

$$-0,0130 \text{ cm}^3 = -\frac{0,0130}{0,0031026} \text{ cm.} = -4,18 \text{ cm.}$$

Dal calcolo riportato risulterebbe, dunque, che mescolando, alla temperatura di 38°,5C., gr. 1,2428 di una soluzione di NaCl avente il peso specifico di 1,14909 con gr. 21,4955 di H₂O, si ha un abbassamento della colonna liquida nel capillare di mm 4,18, ossia una diminuzione del volume totale del liquido di 0,0130 cm³; i valori sperimentalmente trovati invece sono rispettivamente cm. 4,26, e cm³ 0,0132.

⁽¹⁾ Landolt-Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*. Berlin, 1905, pag. 347 (valore ottenuto per doppia interpolazione).

⁽²⁾ Loc. cit., pag. 39 (valore ottenuto per interpolazione).

La differenza fra il valore teorico e il risultato sperimentale, per verità assai piccola, è verosimilmente da riferirsi sia all'errore di lettura (massimo di 0,5 mm), sia anche alle piccole oscillazioni di temperatura del termostato, per le quali l'apparecchio è sensibilissimo. S'aggiunga poi che detto valore teorico è fondato sopra determinazioni di peso specifico che, sebbene noi si sia cercato di fare colla maggiore accuratezza, indubbiamente presentano un errore piccolo in se stesso, ma che può avere influenza sul calcolo.

Meccanica. — *Il problema dei due corpi nell'ipotesi di masse variabili.* Nota dell'ing. GIUSEPPE ARMELLINI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Matematica. — *Applicazione dell'algebra delle funzioni permutabili al calcolo delle funzioni associate.* Nota di C. EVANS, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — *Sopra il regime permanente nei canali a rapido corso.* Nota di U. CISOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

1. Si abbia un canale, in regime permanente, a sponde verticali e fondo inclinato di un angolo α sull'orizzonte. Il moto del liquido — fluido perfetto, incompressibile, omogeneo, pesante, la cui densità costante conviene assumere eguale a 1 — ha luogo per piani verticali paralleli alle sponde, i caratteri del movimento essendo i medesimi sopra una stessa perpendicolare alle sponde. Si è così condotti ad un moto piano permanente.

Si prenda in esame la porzione di canale compresa tra due sezioni trasversali, comunque assegnate.

Assunto il piano del moto come piano $z=0$ di un sistema di riferimento cartesiano ortogonale, il campo che si considera è in questo piano circoscritto oltre che dal fondo rettilineo ω e dal pelo libero λ' anche, a monte e a valle, dalle tracce delle sezioni trasversali suaccennate ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Nulla impedirebbe dal punto di vista *teorico* di estendere le nostre considerazioni anche al tratto di canale che, partendo dalla assegnata sezione trasversale a monte si protende indefinitamente a valle. La limitazione al tratto finito di canale è però imposta da considerazioni di indole pratica. Si constata in effetto, nei casi concreti, che il

Sieno: q la portata del canale; h e h_1 le misure della profondità del canale nelle due sezioni assegnate, la prima a monte, a valle l'altra; l la distanza delle sezioni stesse; c e c_1 le rispettive velocità medie.

Dato il regime permanente si ha $ch = c_1 h_1 = q$.

Si assuma nel piano del moto una coppia di assi x, y , coll'asse x coincidente col fondo ω e diretto nel senso della corrente e l'asse y coincidente colla sezione a monte e diretto verso il pelo libero λ' .

Il moto del liquido sia infine *irrotazionale*.

2. Per ciò e per l'incomprimibilità del liquido esistono: un *potenziale di velocità* $\varphi(x, y)$ e una *funzione di corrente* $\psi(x, y)$, regolari nel campo del moto e definite dalle equazioni

$$(1) \quad d\varphi = u dx + v dy, \quad d\psi = -v dx + u dy,$$

colle determinazioni $\varphi = \psi = 0$ per $x = y = 0$, avendosi indicato con u e v le componenti della velocità nel punto generico (x, y) .

Sopra λ' e sopra ω , trattandosi di linee di flusso, la ψ deve avere notoriamente valori costanti diversi, e la loro differenza deve uguagliare la portata q della corrente.

Pertanto, notando che nell'origine è $\psi = 0$, avremo

$$(2) \quad \psi = 0 \text{ sopra } \omega, \quad \psi = q \text{ sopra } \lambda'.$$

Sia p la pressione specifica, g l'accelerazione della gravità, $V = |\sqrt{u^2 + v^2}|$ il valore assoluto della velocità.

Le equazioni idrodinamiche di Eulero si compendiano, nel nostro caso, nella relazione seguente

$$\frac{1}{2} V^2 - g(x \sin \alpha - y \cos \alpha) + p = \text{costante}.$$

Sul pelo libero λ' , la pressione p è da ritenersi costante; sarà perciò

$$(3) \quad V^2 - 2g(x \sin \alpha - y \cos \alpha) = \text{costante, sopra } \lambda'.$$

3. Posto

$$(4) \quad \begin{cases} x + iy = z, \\ \varphi + i\psi = F(z), \\ u - iv = \frac{dF}{dz} = f(x + iy); \end{cases}$$

moto della corrente non segue indefinitamente le leggi della continuità: ma che da una certa sezione trasversale in poi le particelle cominciano a staccarsi dalla massa liquida, e danno principio ad un complesso fenomeno discontinuo.

Da ciò segue la convenienza di non spingersi oltre questa certa sezione.

F e f riescono notoriamente funzioni della variabile complessa $x + iy$; ciò che del resto è immediata conseguenza di (1).

Per avere una prima soluzione approssimata giova ora sfruttare il metodo escogitato da lord Rayleigh nel problema dell'onda solitaria ⁽¹⁾.

Paragonando, *qualitativamente*, il moto di una particella liquida sul fondo del canale al movimento di un grave libero discendente sullo stesso piano e che parte dalla origine delle coordinate colla velocità c , e ammettendo — ciò che si accorda colla intuizione fisica e colle constatazioni di fatto — che la profondità del canale tenda a diminuire da monte a valle, si può ritenere che nello sviluppo

$$(5) \quad f(x + iy) = f(x) + iy f'(x) + R,$$

è

$$|R| < \left(\frac{2gh}{c^2}\right)^2 \text{ nonchè } y^2 |f'(x)| < \left(\frac{2gh}{c^2}\right)^2.$$

Sarà pertanto trascurabile l'ultimo termine dello sviluppo precedente se $\frac{2gh}{c^2}$ è una quantità di primo ordine (di cui cioè si possono ritenere nulle le potenze superiori alla prima), cioè se la velocità media della sezione a monte è abbastanza rilevante rispetto alla velocità di caduta libera di un grave da un'altezza pari alla profondità del canale nella stessa sezione.

Quando questa condizione è soddisfatta si dirà che nella sezione considerata il canale è a *rapido corso* ⁽²⁾.

4. Poichè in (5), colla voluta approssimazione, si può ritenere $R = 0$, da (4) si ricava, tenendo presente che per $x = y = 0$ dev'essere $\varphi = \psi = 0$,

$$(6) \quad \begin{cases} \varphi = F(x) & , & \psi = yf(x); \\ u = f(x) & , & v = -yf'(x); \end{cases}$$

dove $F(0) = 0$.

La seconda di (2) e la (3) diventano, colla cennata approssimazione,

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} yf(x) = q, \\ \frac{y}{f(x)^2} - 2g(x \sin \alpha - y \cos \alpha) = \text{costante} \end{array} \right\} \text{ sopra } \mathcal{N}.$$

⁽¹⁾ Scientific Papers, vol. I, pag. 256; ovvero Phil. Mag. I, pp. 257-279, 1876. Il problema stesso era già stato trattato poco prima dal Boussinesq: *Théorie de l'intumescence liquide appelée onde solitaire ou de translation, se propageant dans un canal rectangulaire* [Comptes Rendus, t. 72 (1° sem. 1871), pp. 755-759].

⁽²⁾ Ne viene come conseguenza — poichè la velocità media va aumentando da monte a valle — che se il canale è a *rapido corso* in una determinata sezione, lo è pure nelle seguenti.

Eliminando la $f(x)$, si ricava la *equazione del pelo libero*

$$(8) \quad y^2(y \cos \alpha - x \sin \alpha + \text{costante}) + \frac{q^2}{2g} = 0,$$

alla quale deve aggiungersi l'ovvia condizione $y \geq 0$.

Come si vede, si tratta di una cubica. La costante del secondo membro va valutata in modo che per $x = 0$ sia $y = h$. In tal guisa la cubica è completamente definita.

Da (7) e (6) si deduce che la componente u della velocità, secondo il fondo del canale, è la stessa per tutti i punti di una medesima sezione trasversale⁽¹⁾, ed ha per valore assoluto $\frac{q}{y}$, y essendo la profondità del canale nella sezione che si considera: la componente u non è altro che la velocità media nella sezione stessa.

5. Se si pone successivamente nella (8): una prima volta $x = 0, y = h$; una seconda volta $x = l, y = h_1$, indi si sottraggono le due relazioni ottenute dopo di averle moltiplicate rispettivamente per h_1^2 e h^2 ; e si ha presente che $ch = c_1 h_1 = q$, si ottiene la seguente notevole relazione:

$$(9) \quad l \sin \alpha + q \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_1} \right) \cos \alpha + \frac{c^2 - c_1^2}{2g} = 0,$$

tra elementi sperimentali.

Nei casi pratici (*canali industriali*) si può, con grande approssimazione, trascurare le potenze di α superiori alla prima (*), e sostituire alla (9) la seguente:

$$(9') \quad l \alpha = q \left(\frac{1}{c_1} - \frac{1}{c} \right) + \frac{1}{2g} (c_1^2 - c^2).$$

6. *Fondo orizzontale.* — In tal caso $\alpha = 0$, e l'equazione (8) dà $y = \text{costante}$, ossia (poichè per $x = 0$ è $y = h$) $y = h$.

Il pelo libero è disposto secondo una retta orizzontale. In particolare da $ch = c_1 h_1$, essendo $h_1 = h$, si ricava $c_1 = c$, si ha cioè il regime *uniforme*, com'era evidente *a priori*.

7. *Getto liquido verticale.* — Per $\alpha = \frac{\pi}{2}$ il fondo del canale è verticale e il senso della corrente è discendente.

(¹) Cfr. Boussinesq, loc. cit.

(*) Infatti i massimi valori di $\sin \alpha$ non superano mai, praticamente, il 4‰. Devo questa ed altre indicazioni pratiche a cortesi comunicazioni del chiuo prof. Turazza, cui porgo vivi ringraziamenti.

Si immagini di operare la riflessione del campo del moto rispetto all'asse x (fondo del canale). Si ottiene una vena liquida limitata tra le linee libere λ' e λ'' (immagine riflessa di λ'). Reciprocamente se una vena verticale discendente ha andamento simmetrico rispetto all'asse x , ciò significa che in punti simmetrici rispetto a quest'asse le velocità devono essere simmetriche: in particolare sopra i punti dell'asse x le velocità devono essere situate sopra l'asse stesso, il quale pertanto *si comporta come una parete rigida*.

Ne consegue che le nostre conclusioni sono applicabili anche ai getti liquidi verticali.

Le equazioni delle linee libere λ' e λ'' si hanno da (8) ponendovi $\alpha = \frac{\pi}{2}$. Si ottiene

$$y^2(-x + \text{costante}) + \frac{q^2}{2g} = 0,$$

la quale per $y \geq 0$ definisce la λ' , e per $y \leq 0$ la λ'' . Come era da attendersi, le due curve sono simmetriche rispetto all'asse x .

Da (9) si ha invece

$$c_1^2 - c^2 = 2gl.$$

Questa dice che *le velocità medie delle varie sezioni trasversali seguono la legge della velocità di caduta dei gravi*.

Matematica. — *Su le funzioni ordinatrici delle funzioni reali di una o più variabili reali*. Nota di FILIPPO SIBIRANI, presentata dal Socio SOMIGLIANA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Astronomia — *Orbita di (674) Rachele corretta in base alle osservazioni delle tre prime opposizioni*. Nota di E. BIANCHI, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

In una precedente Nota ⁽¹⁾ ho concluso, dalle osservazioni di 1^a, 2^a e 3^a opposizione, tre corrispondenti luoghi normali *perturbati* del pianeta. Nella presente riassumo i risultati dei calcoli fatti per correggere gli elementi che erano stati dedotti dalle osservazioni di 1^a opposizione.

La correzione è stata fatta col metodo della variazione delle distanze geocentriche; metodo che, come è noto, implica la conoscenza di luoghi nor-

(1) Rendiconti Accad. Lincei, vol. XX, fasc. 10°, pag. 547.

mali *imperturbati*, di luoghi cioè che corrisponderebbero alle posizioni dell'astro qualora non esistessero i pianeti perturbanti.

Luoghi normali imperturbati. — Se cogli elementi originali del sistema (A), riportato nella precedente Nota, si calcolano, senza tener conto delle perturbazioni, i luoghi del pianeta in corrispondenza alle date stesse dei luoghi perturbati, si ottiene:

1909 gennaio	4,5	Berlino:	$\alpha = 24^{\circ} 11' 49''.8$	$\delta = + 6^{\circ} 35' 40''.5$	} (α)
1910 marzo	3,5	"	$= 176 16 4.9$	$= + 24 21 7.3$	
1911 giugno	26,5	"	$= 238 43 25.0$	$= - 24 21 37.1$	
$\log A = 0.330918 ; 0.224010 ; 0.397615.$					

Tali luoghi, in errore rispetto ai normali per le imperfezioni degli elementi da cui derivano, si tramutano in normali, sempre imperturbati, qualora si applichino ad essi rispettivamente le correzioni $A\alpha$, $A\delta$ che, per le tre posizioni, furono riportate nell'accennata Nota. Ottiensì così:

Luoghi normali imperturbati.

1909 gennaio	4,5 B.	$\alpha = 24^{\circ} 11' 49''.6$	$\delta = + 6^{\circ} 35' 39''.5$	I)	} 1910.0
1910 marzo	3,5 B.	$= 176 18 28.9$	$= + 24 19 59.7$	II)	
1911 giugno	26,5 B.	$= 238 49 1.8$	$= - 24 24 7.6$	III)	

I luoghi (α), data la loro importanza fondamentale nel problema della correzione, furono calcolati per doppia via, usando cioè una volta le costanti di Gauss e calcolando direttamente con esse le coordinate geocentriche equatoriali, l'altra invece passando a queste attraverso le geocentriche eclittiche λ e β .

Le tre orbite ipotetiche — Il calcolo delle tre orbite ipotetiche, riferite all'equatore, che, come è noto, servono precisamente alla deduzione delle correzioni vere da applicarsi alle distanze geocentriche estreme, fu fatto assumendo come posizioni geocentriche fondamentali i due luoghi imperturbati (I) e (III) e facendo rispetto alle due corrispondenti distanze le tre ipotesi:

	1 ^a	2 ^a	3 ^a
$\log A_1 = 0.330918$	0.330618	0.330918	
$\log A_3 = 0.397615$	0.397615	0.396615	

a distanze immutate cioè, colla prima diminuita di 300 unità della sesta decimale, e infine colla terza diminuita di 1000.

La prima distanza A_1 , ch'ebbe una correzione ipotetica nella ipotesi 2^a, fu toccata di un numero d'unità considerevolmente inferiore a quello di cui

fu toccata la terza distanza Δ_3 nell'ipotesi 3^a, appunto perchè essa prima distanza Δ_1 , corrispondendo generalmente ad una data compresa nell'intervallo che servi di base al calcolo dell'orbita da correggere, deve la sua incertezza alla sola incertezza degli elementi orbitali, mentre invece la terza Δ_3 la deve agli errori degli elementi con effetto accumulato nella longitudine media, nel tempo decorso fra l'osculazione 1^a e quella che le corrisponde.

Le tre orbite concluse furono:

Epoca: 1909 gennaio 4,5 B.; Equatore: 1910,0

M	=	324° 34' 12.3	;	324° 40' 12.2	;	324° 33' 13.9
ω'	=	78 23 16.1		78 15 43.5		78 17 31.5
Ω'	=	22 0 12.3		22 0 44.9		21 59 33.1
i'	=	32 30 0.4		32 30 13.9		32 29 20.0
φ	=	10 57 16.6		10 57 20.6		10 52 44.7
μ	=	708.5567		708.7999		709.6195
log a	=	0,466421		0,466322		0,465987

A questi tre sistemi corrispondono rispettivamente le:

Coordinate eliocentriche equatoriali.

$$\begin{aligned}
 1^\circ) \quad & \left\{ \begin{aligned} x &= [9.991006] \cdot r. \sin(v + 187^\circ 12' 26.8) \\ y &= [9.938059] \cdot r. \sin(v + 103^\circ 59' 18.5) \\ z &= [9.730218] \cdot r. \sin(v + 78^\circ 23' 16.1) \end{aligned} \right. \\
 2^\circ) \quad & \left\{ \begin{aligned} x &= [9.991008] \cdot r. \sin(v + 187^\circ 5' 20.2) \\ y &= [9.938055] \cdot r. \sin(v + 103^\circ 52' 25.4) \\ z &= [9.730263] \cdot r. \sin(v + 78^\circ 15' 43.5) \end{aligned} \right. \\
 3^\circ) \quad & \left\{ \begin{aligned} x &= [9.991032] \cdot r. \sin(v + 187^\circ 6' 15.6) \\ y &= [9.938094] \cdot r. \sin(v + 103^\circ 52' 39.5) \\ z &= [9.730084] \cdot r. \sin(v + 78^\circ 17' 31.5) \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Assicurata l'esattezza del calcolo delle tre orbite rappresentando con esse i due luoghi di base (I) e (III), si passò alla rappresentazione, colle tre orbite stesse del luogo normale imperturbato (II) ottenendo rispettivamente:

1910 marzo 3,5 Berlino

1910,0

$$\begin{aligned}
 \alpha_0 &= 176^\circ 21' 54''.9 & \delta_0 &= +24^\circ 18' 36''.8 \\
 \alpha_1 &= 176^\circ 25' 48''.5 & \delta_1 &= +24^\circ 17' 5''.6 \\
 \alpha_2 &= 176^\circ 10' 41''.7 & \delta_2 &= +24^\circ 23' 11''.8
 \end{aligned}$$

Paragonando il primo luogo calcolato (α_0, δ_0) col luogo normale (α, δ) im-

perturbato (II) e con gli altri due luoghi calcolati (α_1, δ_1) (α_2, δ_2) si hanno le differenze:

$$\begin{array}{ll} \alpha - \alpha_0 = - 3' 26''.0 & \delta - \delta_0 = + 1' 22''.9 \\ \alpha_1 - \alpha_0 = + 3 53 .6 & \delta_1 - \delta_0 = - 1 31 .2 \\ \alpha_2 - \alpha_0 = - 11 13 .2 & \delta_2 - \delta_0 = + 4 35 .0 \end{array}$$

Gli scarti $\alpha - \alpha_0$, $\delta - \delta_0$ costituiscono precisamente i termini noti delle equazioni risolutive del problema, gli altri scarti ne rappresentano i coefficienti, incognite essendo i fattori x, y pei quali occorre moltiplicare rispettivamente le correzioni ipotetiche fatte subire alle due distanze $(-300, -1000)$ per avere le correzioni vere.

Quando si pensi che i due scarti $\alpha_1 - \alpha_0$ e $\delta_1 - \delta_0$ dipendono da una variazione di sole 300 unità nel logaritmo della prima distanza \mathcal{A}_1 e gli scarti $\alpha_2 - \alpha_0$ e $\delta_2 - \delta_0$ da una di 1000 unità in \mathcal{A}_3 , quando si rifletta cioè al forte ammontare degli scarti geocentrici in corrispondenza a variazioni relativamente lievi delle distanze, sarà logico dedurne come tale circostanza concorra a rendere ben sicura la correzione degli elementi; e ciò principalmente deve ascriversi al fatto che il secondo luogo normale (α, δ) corrisponde ad una posizione eliocentrica del pianeta non molto discosta dal perielio ($v = 66^\circ$) ed all'altro della relativamente accentuata eccentricità dell'orbita ⁽¹⁾.

Le vere distanze e l'orbita corretta. — Se nelle equazioni generali di correzione delle distanze:

$$\begin{array}{l} \alpha - \alpha_0 = (\alpha_1 - \alpha_0) x + (\alpha_2 - \alpha_0) y \\ \delta - \delta_0 = (\delta_1 - \delta_0) x + (\delta_2 - \delta_0) y \end{array}$$

poniamo al luogo delle differenze i valori poc'anzi conclusi, ne otteniamo:

$$\begin{array}{l} x = - 0,2546 \\ y = + 0,2176; \end{array}$$

le vere correzioni da apportare alle due distanze estreme approssimate, usate nell'ipotesi 1^a, saranno adunque:

$$\begin{array}{l} d\mathcal{A}_1 = (- 0.000300) . (- 0.2546) \\ d\mathcal{A}_3 = (- 0.001000) . (+ 0.2176) \end{array}$$

donde i seguenti valori definitivi delle distanze corrette:

$$\begin{array}{l} \log \mathcal{A}_1 \text{ vera} = 0.330918 + 0.000076 = 0.330994 \\ \log \mathcal{A}_3 \quad \quad = 0.397615 - 0.000218 = 0.397397. \end{array}$$

Con questi valori di $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_3$ e sempre assumendo come base i due luoghi geocentrici imperturbati (I) e (III), fu calcolata l'orbita corretta, che risultò

⁽¹⁾ Sopra 700 dei pianetini fino ad ora scoperti solo 190 circa hanno orbite d'eccentricità superiore a quella di (674) Rachele.

1909 gennaio 4,5 Berlino

$$\begin{aligned}
 M &= 324^{\circ} 32' 28.3 \\
 \Omega' &= 21 59 55.6 \\
 \omega' &= 78 23 55.4 \\
 \pi' &= 100 23 51.0 \\
 i' &= 32 29 48.1 \\
 \varphi &= 10 56 16.2 \\
 \mu &= 708.72713 \\
 \log a &= 0.466352
 \end{aligned}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{Equatore 1910.0}$$

Questo sistema, trasformati gli elementi del piano dall'equatore all'eclittica, ed applicate successivamente le perturbazioni, dà i seguenti per le tre osculazioni:

Sistema (A')	Sistema (B')	Sistema (C')
1909 gennaio 4,5 B.	1910 marzo 3,5 B.	1911 giugno 26,5 B.
$M = 324^{\circ} 32' 28.3$	$; 47^{\circ} 42' 58.0$	$; 142^{\circ} 1' 49.4$
$\omega = 39 1 33.9$	$; 39 8 24.2$	$; 39 8 14.1$
$\Omega = 58 54 47.5$	$; 58 54 5.4$	$; 58 51 32.0$
$i = 13 35 29.0$	$; 13 35 29.5$	$; 13 36 32.6$
$\varphi = 10 56 16.2$	$; 10 57 12.7$	$; 11 3 30.5$
$\mu = 708.72713$	$; 708.31076$	$; 708.66478$
$\log a = 0.466352$	$; 0.466519$	$; 0.466377$

Eclittica 1910.0.

Se con questi sistemi si rappresentano i luoghi veri osservati dell'astro, vale a dire i tre luoghi normali *perturbati* conclusi nella precedente Nota, si ottengono i risultati:

1910.0

1909 gennaio 4,5 B. Calcolo	$\alpha = 24^{\circ} 11' 51.2$	$\delta = + 6^{\circ} 35' 40.3$
Osserv.	$= 24 11 49.6$	$+ 6 35 39.5$
1910 marzo 3,5 B. Calcolo	$\alpha = 176 19 24.3$	$\delta = + 24 19 31.4$
Osserv.	$= 176 19 24.6$	$= + 24 19 31.1$
1911 giugno 26,5 B. Calcolo	$\alpha = 238 45 43.0$	$\delta = - 24 23 45.7$
Osserv.	$= 238 45 42.9$	$\delta = - 24 23 44.8$

donde i residui:

$$\begin{array}{ccc}
 \text{I} & \text{II} & \text{II} \\
 \Delta\alpha = -1''.6 & + 0''.3 & - 0''.1 \\
 \Delta\delta = -0.8 & - 0.3 & + 0.9
 \end{array}$$

i quali finiscono per controllare i risultati della correzione.

Col sistema (C') saranno calcolate le perturbazioni da 3^a e 4^a opposizione (1912) e la relativa efemeride per la ricerca del pianeta.

Chimica. — *Lo spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler* ⁽¹⁾.
Nota di C. PORLEZZA presentata dal Socio R. NASINI.

In prosecuzione alle ricerche intraprese sullo spettro a righe dell'azoto (vedi Nota precedente) riporto nella tabella che segue le misure eseguite dai precedenti osservatori e da me su tale spettro nella regione dal bleu all'ultra-violetto.

AZOTO ALLA PRESSIONE ATMOSFERICA								AZOTO IN TUBO DI GEISSLER			Osservazioni
Huggins	Thalén	Hagenbach o Konen		Exner o Haschek		Neovius (2)		Plücker	Porlezza		
λ	λ	i	λ	λ	i	λ	i	λ	λ	i	
						4915.0	1				
						4912.5	1				
4895	4895.5	4				4896.5	4	4895.17		3	
4880						4879.7	3				
4866						4867.0	1	4867.29		0	
4858						4861.4	1	4860.46		1	
4849						4848.0	3				
						4810.8	4	4810.30		3	
						4806.2	4				
4804	4803.0	10		4803.4	1	4803.6	8	4803.53		6	
						4794.2	4	4793.85		3	
4788	4788.0	10		4788.25	1	4788.5	7	4788.31		6	
4781	4779.0	10		4779.85	1	4780.1	6	4779.90		5	
						4774.6	4	4774.83		3	
						4768.2	1				
						4765.1	3				
						4736.1	4				
						4716.8	4				
						4721.9	1	4721.67		1	
				4718.45	1	4718.5	4	4717.85		3	
						4712.5	1	4712.17		1	
						4709.7	2	4709.77		2	
	4706.5	8		4705.20	1	4705.0	2	4704.64		1	
	4698.0	8				4698.0	1				
						4695.8	3				
						4679.5	1				
	4675.0	4		4675.0	1	4674.8	5	4674.89		4	
						4670.9	4	4671.13		1	
						4668.1	4	4667.25		3	
	4661.5	4				4658.1	1				
				4654.73	1	4654.8	4	4654.48		4	
						4651.0	5				
	4649.0	8		4649.26	5						
4640	4642.0	10		4643.27	5	4643.4	9	4643.35		8	
	4640.0	6		4640.70	1	4640.5	1	4640.57		4	
				4634.20	1	4634.0	4	4634.07		4	

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

(²) È bene osservare che a proposito delle misure di Neovius il Kayser rileva (Handbuch der Spectroscopie pag. 803) che nelle linee date da questi appariscono trovarsi molte righe dell'argo. Inoltre, parecchie linee possono appartenere anche all'ossigeno.

AZOTO ALLA PRESSIONE ATMOSFERICA									AZOTO IN TUBO DI GEISSLER			Osservazioni
Huggins	Thalén	Hagenbach e Konen	Erner e Haschek	Neovius		Plücker	Porlezza					
λ	λ	i	λ	λ	i	λ	i	λ	λ	i		
4629	4630.5	10		4630.73	15	4630.9	10		4630.58	9	larga e sfumata	
4621	4621.0	8		4621.57	4	4622.0	9		4621.46	6		
4613	4613.0	8		4614.05	3	4614.2	8		4613.88	6		
						4609.6	3					
4608	4606.5	8		4607.34	4	4607.2	8		4607.16	7		
4600	4601.0	8		4601.67	5	4601.3	9		4601.54	7		
						4590.0	1					
						4579.2	3					
						4565.0	4		4572.29	0		
4553				4552.65	1	4552.6	4		4564.71	2		
						4545.1	4		4552.26	4		
						4535.1	1		4545.99	1		
4533				4530.08	2	4530.3	7		4534.77	1	id.	
						4523.0	1		4529.74	7		
						4518.0	1		4523.51	2		
				4514.95	1	4514.8	4		4518.32	1		
						4511.6	1		4514.83	2		
4506				4507.78	2	4507.7	7		4510.78	2		
4496									4507.68	4		
4490						4488.0	2		4488.25	2		
						4482.1	1					
4477				4477.95	1	4478.0	5		4477.77	3		
						4475.0	1		4474.44	0		
						4466.0	1					
				4460.25	1	4460.0	4		4459.98	2		
4448	4446.5	10		4447.23	20	4447.2	10		4447.03	10		
				4434.4	1	4434.4	4					
	4432.0	6		4432.62	2	4432.0	4		4432.53	4		
4430				4430.30	1	4430.4	4					
				4426.08	2	4426.1	6					
4398				4401.33	1	4401.3	4		4402.20	3	id.	
				4392.5	1	4392.4	1		4393.01	0		
						4385.8	1		4385.35	0		
				4379.75	1	4379.7	4		4378.62	0		
						4375.2	1		4374.40	0		
				4371.7	1	4371.4	4					
				4361.80	1	4362.1	1					
						4356.7	1		4356.62	0		
4347	4347.5	10		4348.12	2	4347.9	8					
						4342.0	1		4342.18	0	sfumata.	
	4333.0	6		4332.10	1	4331.1	1					
						4282.5	1					
				4276.0	1	4274.9	1		4277.06	0		
				4266.45	1	4266.7	2		4268.31	1		
									4264.31	0		
						4254.2	4					
						4251.0	1					
				4241.94	5	4242.0	7		4241.71	8	larga e sfumata	
4238				4236.93	5	4237.0	7		4236.24	8	id.	
	4230.0	8		4228.56	3	4228.5	7		4228.52	7		
						4224.9	1					
				4223.35	1	4223.2	5		4222.29	1		

AZOTO ALLA PRESSIONE ATMOSFERICA								AZOTO IN TUBO DI GEISSLER			Osservazioni		
Huggins	Thalén		Hagenbach e Konen	Exner e Haschek		Neovius		Plücker	Porlezza				
λ	λ	i	λ	λ	i	λ	i	λ	λ	i			
4206						4219.2	1		4219.89	0	larga e sfumata.		
						4215.6	4		4216.44	1			
				4211.5	1	4211.4	1						
				4206.80	2	4207.0	4		4206.42	6			
				4199.2	1	4199.3	5		4199.31	4			
4170				4196.20	1	4196.4	4		4195.97	3	id.		
						4193.2	1						
				4179.80	1	4180.3	4		4179.82	5	id.		
				4176.16	3	4176.7	7		4175.93	6	id.		
						4172.0	4		4170.79	5	id.		
4142	4149.0	2				4167.2	2		4166.54	1			
						4158.4	1						
						4152.21	1	4152.0	5		4151.54	2	
						4146.03	4	4145.8	8		4145.47	5	
								4142.8	1				
4130	4137.0	4				4140.7	1		4139.18	0			
						4137.8	1						
						4134.2	7		4133.32	4			
						4124.0	6		4123.91	3			
						4118.0	1						
4101 4094			4116.65	1	4116.8	1							
						4109.4	4		4109.58	2	id.		
						4103.46	3	4103.4	5		4103.12	4	
						4097.43	3	4097.4	8		4097.04	5	
						4081.70	1	4081.7	1		4182.00	3	
4038	4040.0	4	4063.70	1	4063.8	1							
						4056.5	1	4056.8	1		4057.21	3	id.
						4041.48	5	4041.4	8		4041.37	6	id.
						4035.07	4	4035.2	7		4034.53	5	id.
						4025.77	3	4025.9	3		4025.42	5	
4000	3995.0	4				4014.3	3						
						3995.26	50	3895.2	10		3995.11	10	
								3968.6	1				
						3956.04	6	3956.1	8		3955.77	6	
						3940.20	3	3940.0	4		3940.06	5	id.
								3934.9	1		3934.32	1	
								3928.2	2				
						3919.24	10	3919.2	9		3918.83	7	
						3909.29	1	3909.2	1				
						3893.43	1	3893.4	1		3893.42	1	
											3870.96	2	
						3861.83	1	3861.7	4		3861.11	2	
						3857.2	1	3857.2	5		3856.51	4	id.
						3850.65	1	3850.6	4		3850.10	1	
								3849.0	1		3850.10	1	
					3848.0	1		3848.51	3				
			3845.27	1	3845.4	4							
			3843.12	1	3843.0	4		3842.76	3				
			3839.30	3	3839.8	3		3839.09	5	id.			
			3830.82	2	3831.0	1		3830.22	3				
					3809.9	1							
					3782.3	1							
			3771.09	1	3770.9	1							
			3758.41	1	3758.5	1							

AZOTO ALLA PRESSIONE ATMOSFERICA							AZOTO IN TUBO DI GEISSLER			Osservazioni
Huggins	Thalén	Hagenbach e Konen	Exner e Haschek	Neovius	Plücker	Porlezza				
λ	λ	i	λ	λ	i	λ	λ	i		
			3744.4 3729.41	1 1	3744.4 3729.4	1 4		3729.20 3670.68 3615.48 3609.62 3593.32	1 1 0 1 2	larga e sfumata.
			3594.60 3589.2 3560.43 3545.23	1 1 1 1						
			3471.08 3437.43	1 3				3498.39 3437.00 3407.92	1 7 2	
			3374.2 3367.43 3366.0 3331.89 3329.55	1 1 1 2 2						
								3353.66 3331.58 3329.22 3324.77 3320.23 3317.67 3134.14	1 4 5 1 1 1 1	id. id.

In appendice a questa tabella debbo osservare che benchè i Geissler fossero muniti di finestra di quarzo e sebbene il campo fotografato giungesse fino a 2400 Å circa, non ho ottenuto alcuna riga di lunghezza d'onda inferiore a 3100. Debbo aggiungere che nella parte ultravioletta dello spettro era presente qualche banda, e precisamente:

3803.87 ; 3754.20 ; 3575.88 ; 3535.63 ; 3370.35 ; 3157.86

che fanno parte del secondo gruppo positivo dello spettro a bande dello azoto ⁽¹⁾.

Concludendo, da quanto precede scaturiscono principalmente i seguenti risultati:

1° Viene mostrata la costituzione dello spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler;

2° Vengono misurate con l'esattezza richiesta le lunghezze d'onda delle righe componenti detto spettro, in gran parte prima conosciute solo con larga approssimazione.

(1) Kayser-Handb. der Spectrosc. Vol. V, pag. 832.

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie dei cloruri di elementi bivalenti* ⁽¹⁾. Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Continuo in questa Nota ad esporre i risultati ottenuti sperimentando su miscele di cloruri di elementi bivalenti, e precisamente su quelle del cloruro di stronzio coi cloruri di bario, cadmio, piombo, manganese e su quelle del cloruro di bario coi cloruri di cadmio e piombo.

1. *Il sistema SrCl_2 - BaCl_2 .*

La curva di cristallizzazione dei cristalli misti, che si originano per fusione delle miscele dei componenti, presenta un minimo a 35 mol. % circa di cloruro di bario e a 854° .

TABELLA 1^a.

Molecole % di BaCl_2	Inizio della cristallizzaz.	Punto di trasformazione
0	872°	—
10	864	—
25	862	—
30	859	—
35	854	—
40	856	—
60	893	795°
70	914	821
90	945	885
100	960	923

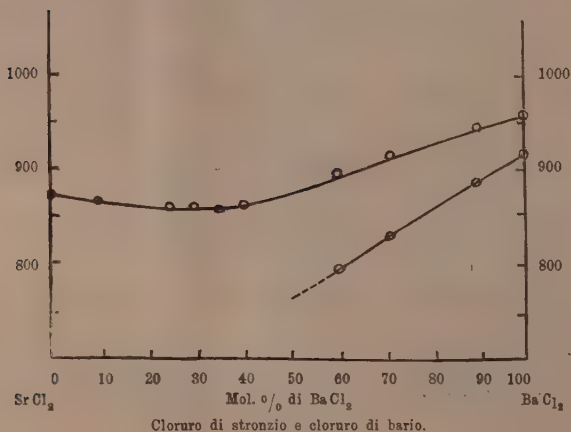


FIG. 1.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

Non fu possibile mai cogliere esattamente il termine di cristallizzazione dei cristalli misti. Il punto di trasformazione del cloruro di bario si potè notare con nettezza sino a 40 mol. % di cloruro di stronzio. Vennero usati 10 grammi di miscela.

2. Il sistema $\text{SrCl}_2 - \text{CdCl}_2$.

I due componenti sono miscibili solamente allo stato liquido; la miscela eutettica giace a circa 58 mol. % di cloruro di cadmio e a 502° (Tabella 2^a, fig. 2^a).

TABELLA 2^a.

Molecole % di CdCl_2	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature di cristallizz. eutettica	Durate in secondi
0	872°	—	—
10	803	498°	20°
20	730	498	40
30	660	500	70
40	590	502	100
50	530	503	120
60	—	503	150
70	525	500	70
80	532	500	40
90	546	489	20
100	568	—	—

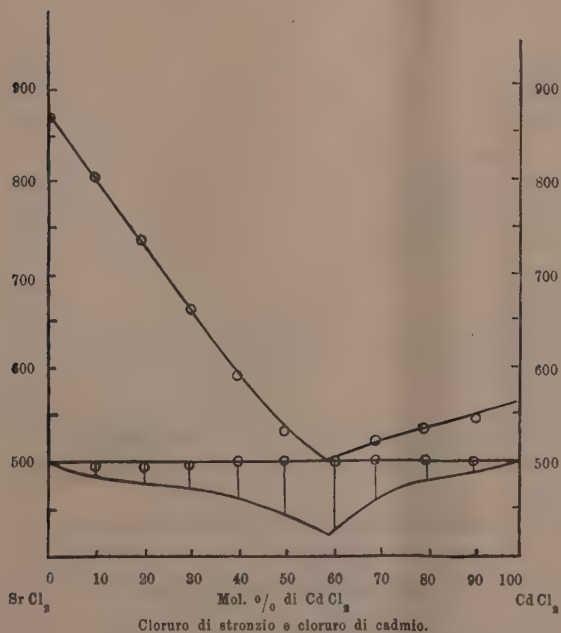


FIG. 2.

3. Il sistema $\text{SrCl}_2\text{-PbCl}_2$.

I punti di solidificazione di tutte le miscele sono intermedi a quelli dei due componenti, che formano così una serie continua di cristalli misti, il cui intervallo di solidificazione è ben netto solamente per le miscele più ricche in cloruro di piombo.

Vennero usati 10 grammi di miscela.

TABELLA 3^a.

Molecole % di PbCl_2	Inizio della cristallizz.	Fine della cristallizz.	Intervallo in gradi
0	872°	—	—
10	830	—	—
20	791	—	—
40	715	—	—
50	670	—	—
60	610	—	—
70	560	523°	37°
80	540	510	30
90	525	505	20
95	510	500	10
100	495	—	—

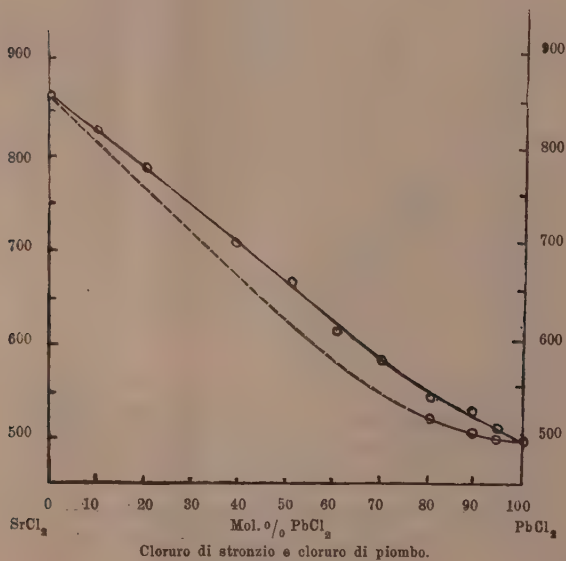


FIG. 3.

4. *Il sistema* SrCl_2 - MnCl_2 .

I componenti sono solamente solubili allo stato liquido; la miscela eutettica giace a 45 mol. % di cloruro manganoso e a 499°. Vennero usati 10 grammi di miscela.

TABELLA 4^a.

Molecole % di MnCl_2	Temperature di cristallizz. primaria	Temperature di cristallizz. eutettica	Durate in secondi
0	872°	—	—
10	800	489°	20''
20	750	498	50
30	630	499	80
40	547	499	100
45	—	499	120
50	509	499	100
60	523	499	70
70	573	496	50
80	593	497	40
90	626	497	20
95	637	496	—
100	650	—	—

Vennero impiegati dieci grammi di miscela.

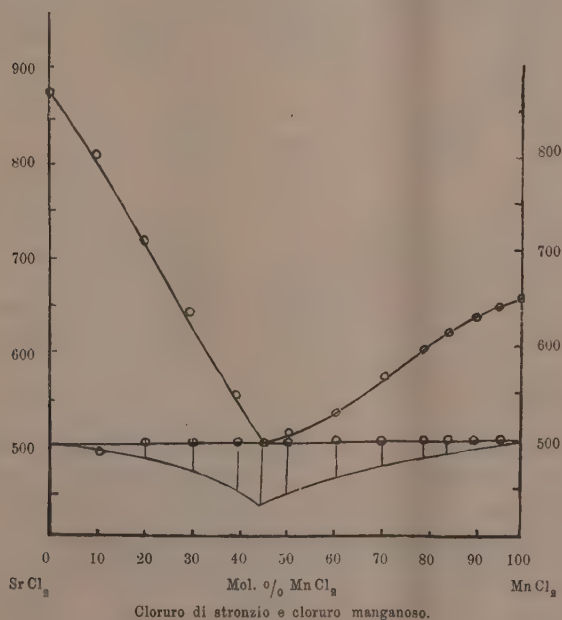


FIG. 4.

5. *Il sistema* BaCl_2 - CdCl_2 .

È analogo al sistema precedente. L'assenza di cristalli misti dalla parte del cloruro di bario è confermata dal fatto che il punto di trasforma-

zione di questo per la miscela a 3 mol. % di cloruro di cadmio giace ancora a 923°. La miscela eutettica giace a 57 mol. %, circa di CdCl_2 , e a 450°.

Il sistema era già stato in parte sperimentato da Ruff e Plato ⁽¹⁾: la temperatura più bassa data da questi sperimentatori è 480°.

TABELLA 5^a.

Molecole % di CdCl_2	Temperature di cristallizzaz. primaria	Temperature di cristallizzaz. eutettica	Durate in secondi	Punto di trasformaz. di BaCl_2
0	960°	—	—	923°
3	985	427°	—	928
5	910	430	—	—
10	880	447	20''	—
20	825	451	40	—
30	750	445	40	—
40	650	446	50	—
50	470	450	70	—
60	454	450	150	—
70	483	449	60	—
80	520	448	30	—
90	547	448	20	—
95	555	443	—	—
100	568	—	—	—

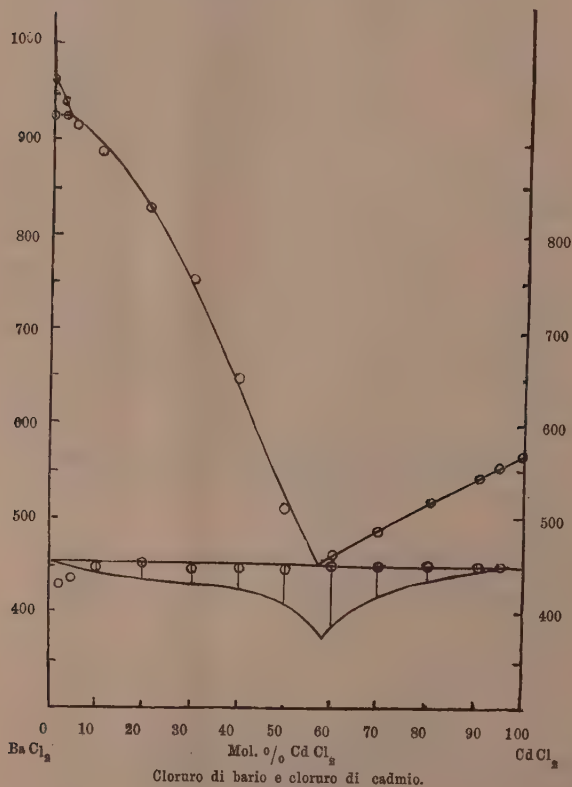


Fig. 5.

⁽¹⁾ Ber. d. d. Chem. Gesch., 36, 2, 2357, 1903.

6. *Il sistema* $\text{BaCl}_2 - \text{PbCl}_2$.

Già dalle poche miscele sperimentate da Ruff e Plato (l. c.) si poteva dedurre la formazione di cristalli misti. I punti di solidificazione di questi sono intermedi a quelli dei componenti. Essendo il punto di trasformazione del cloruro di bario (923°) molto vicino al punto di solidificazione (960°), e venendo quest'ultimo rapidamente abbassato per aggiunta di anche piccole quantità di cloruro di piombo, risulta assai difficile seguirlo.

Si noti, inoltre, che appunto delle miscele ricche in cloruro di bario è netto solamente l'inizio dell'intervallo di cristallizzazione dei cristalli misti, ma non la fine.

Le curve di raffreddamento a 3 e a 5 mol. % di cloruro di piombo mostrano un netto gomito a 912° oltre al rallentamento dovuto all'inizio di cristallizzazione, e già la curva di raffreddamento della miscela a 10 mol. % di cloruro di piombo ha un solo rallentamento che comincia a 906° (Tabella 6^a, fig. 6^a).

TABELLA 6^a.

Molecole % di PbCl_2	Inizio della cristallizzaz.	Fine della cristallizzaz.	Intervallo in gradi	Punto di trasformaz. di BaCl_2
0	960°	—	—	923°
3	940	—	—	912
5	928	—	—	913
10	906	—	—	—
20	860	—	—	—
30	800	—	—	—
40	750	—	—	—
50	700	—	—	—
60	620	—	—	—
70	570	525°	45°	—
80	548	512	36	—
90	514	500	14	—
100	495	—	—	—

Con ogni probabilità in questo caso si è in presenza del tipo quinto di Roozeboom (1) di trasformazione nei cristalli misti, che è in parte idealizzato nella figura 6. La temperatura di 912° sarebbe quindi la più bassa temperatura alla quale possono esistere i cristalli misti tra il cloruro di piombo e il cloruro di bario α .

Vennero usati sempre venti grammi di miscela.

(1) Zeitsch. f. phys. Ch., 30, 426, 1899.

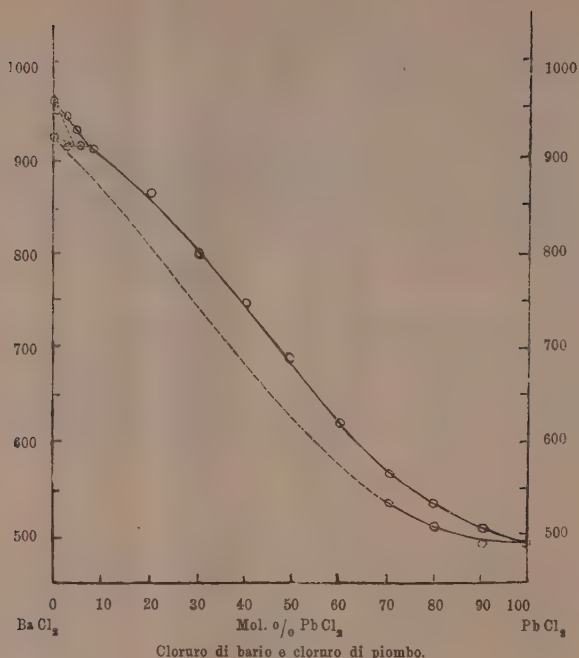


FIG. 6.

Concludendo:

1° Il cloruro di stronzio dà coi cloruri di cadmio e manganese semplici eutettici, e cristalli misti in ogni rapporto coi cloruri di bario e di piombo.

2° Il cloruro di bario dà col cloruro di cadmio un semplice eutettico, e cristalli misti in ogni rapporto col cloruro di piombo.

Nel fascicolo 2° del volume 72° della Zeitsch. f. an. Chemie a pag. 162 è apparso un lavoro di O. Menge nel quale vengono sperimentati due dei sistemi da me pure presi in considerazione, i risultati dei quali vennero presentati nei Rendiconti di quest'Accademia nello scorso agosto e precisamente i due sistemi: $CaCl_2 - PbCl_2$ e $CaCl_2 - CdCl_2$.

I nostri risultati per il primo sistema sono in accordo.

Riguardo al secondo il Menge crede che non si abbia veramente una curva di cristallizzazione di cristalli misti con minimo, ma che le miscele

più ricche in CaCl_2 della composizione di esso minimo, depositino alla fine di cristallizzazione cristalli della stessa composizione, e di essere in presenza di un caso analogo al sistema antimonio-bismuto studiato da Hüttner e Tamman ⁽¹⁾ in cui il diagramma dipende dalla velocità di raffreddamento, pur concludendo per una serie continua di cristalli misti tra cloruro di calcio e cloruro di piombo.

Colla massa e col metodo di raffreddamento da me usati, risultarono curve di raffreddamento, dalle quali si poté dedurre piuttosto una semplice curva di cristalli misti con minimo.

Chimica. — *Sulla sintesi diretta dei gliceridi*. Nota di G. GIANOLI, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Nelle Note, su codesto soggetto, pubblicate nei Rendiconti delle sedute del 22 gennaio e 19 febbraio p. p., i signori Bellucci e Manzetti fecero rilevare che le precedenti esperienze di L. C. T. Scheij, furono eseguite con acidi grassi saturi e con un eccesso (100 %) di questi rispetto alla quantità teoricamente richiesta e che il riscaldamento avvenne in una corrente d'aria parzialmente rarefatta e ciò per stabilire la differenza rispetto al loro modo di operare.

Nessuno può disconoscere che le condizioni in cui lo Scheij eseguì le proprie esperienze escludevano la possibilità di impiegare tale metodo per la eterificazione degli acidi grassi della serie delle olefine, non solo per scopi scientifici, ma anche industriali.

Non è che limitando la proporzione degli acidi grassi alle quantità stechiometriche ed escludendo l'aria, mediante il vuoto, che nel 1891 mi riuscì possibile di attuare in grandi proporzioni la sintesi del gliceride dell'acido oleico. I signori Bellucci e Manzetti, vollero tuttavia rivendicare il merito di essersi valse del vuoto e di avere rinunciato all'eccesso degli acidi grassi e qualificarono *poco felice* il procedimento indicato da Scheij (pag. 126 della Nota 22 gennaio p. p.), ma dopo che io ricordai loro i risultati ottenuti nello stabilimento A. Oneto e C. di Sampierdarena, nella loro ultima Nota (9 aprile p. p.) affermarono che la priorità della sintesi dei gliceridi, in una atmosfera rarefatta, spetta a Scheij. Siffatto apprezzamento non armonizza coi fatti sopra riferiti e non mi sembra cancelli i risultati da me ottenuti, poichè non si vede come non debba costituire un precedente valevole l'aver fatta la sintesi con una miscela di acido oleico e di gliceridi, quale si ha nell'olio di sansa, in luogo di valersi di acido oleico puro.

(¹) Zeitsch. f. phys. Ch., 44, 131, 1905.

I signori Bellucci e Manzetti invocano a loro favore di essersi occupati con criterii e intenti puramente scientifici, ma non dubito che essi riconosceranno che coloro che li precedettero non giunsero ad eguali risultati con metodi empirici.

Quanto alla possibilità di provocare la eterificazione degli acidi grassi senza il sussidio del vuoto, non ha a mio avviso l'importanza che gli accennati autori assegnano, poichè l'esperienza mi ha mostrato che la poca conduttività degli olii per il calore ed il soprariscaldamento che subiscono, quando si riscaldano in grandi masse, obbligano senz'altro a ricorrere non solo al vuoto, ma anche alla agitazione continuata, allorchè da una esperienza di laboratorio si passa a quella dell'officina.

È inutile avvertire che le mie ricerche essendo state fatte per conto dei signori Granet, Brown e C. non poterono essere pubblicate se non allorchè il metodo divenne del dominio pubblico, non avendo creduto farne oggetto di privativa.

Chimica. — Azione chimica della luce sulla vanillina e i suoi eteri. Nota del dott. E. PUXEDDU, presentata dal Corresp. A. PERATONER.

La precedente Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Mineralogia. — Molibdenite ed altri minerali di Bivongi e di Pazzano (prov. di Reggio Calabria). Nota di UGO PANICHI, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Le adiacenze di Bivongi e di Pazzano sono ricordate dagli storici calabresi, i quali, esagerandone peraltro l'importanza, celebrano la loro ricchezza di ferro, argento, piombo, oro, manganese e rame. La sola miniera di ferro presso Pazzano ha avuto molta importanza, e di essa parla a lungo il Grimaldi ⁽¹⁾, al quale rimando per notizie, non avendo io nulla da aggiungere dal punto di vista mineralogico, giacchè la miniera è chiusa da parecchio tempo e le gallerie son tutte franate.

⁽¹⁾ *Studi statistici sull'industria agricola e manifatturiera della Calabria Ultra II.* Napoli, 1845.

Il Pilla ⁽¹⁾ ricorda Pazzano, oltrechè per il ferro, anche per la *Galena* che « fu trovata in palle più o meno grosse, tutte rivestite dalla limonite », in una galleria del suddetto giacimento; e ricorda Bivongi per la *Pirite*, che « con altre sostanze metalliche, in filone nella fillade, si trova in contrada detta Assi ». — Il v. Rath ⁽²⁾ aggiunge che sopra Bivongi si ebbero escavazioni di *Calcopirite* nelle miniere Argentiera e Raspa. Il Jervis ⁽³⁾ cita Pazzano e Bivongi soltanto per il calcare rossastro dei monti Stella e Consolino.

Più recentemente (1894) il Cortese ⁽⁴⁾ dava notizia della presenza di *Molibdenite* presso Bivongi, colle seguenti parole: « In una località prossima al torrente Argentera nel territorio di Bivongi, fra le filladi, si ha un filone di materia friabile, coi soliti minerali, e, fra questi, in certi punti, si concentra del bisolfuro di molibdeno, che si trova nella proporzione dell'1 %, abbastanza costante secondo le analisi fatte ». Lo Spica ⁽⁵⁾ ne dava un'accurata analisi chimica.

Uno studio mineralogico di questa regione avrebbe molta importanza; ma forse non sarà possibile farlo, se non vi si attiveranno lavori di scavo, o per saggi, o per regolare coltivazione, i quali mettano in luce ciò che ora è nascosto sotto il manto vegetativo. Pertanto ho creduto non inutile di riferire in questa Nota quanto finora ho potuto osservare da me, sia per precisare l'esistenza e l'ubicazione di qualche giacimento, sia per descriverne brevemente qualche minerale.

Si tratta ovunque di giacimenti metalliferi che si presentano come filoni nelle rocce antiche (scisti filladici, graniti), le quali son separate, in superficie, dai terreni più recenti, da una linea pressochè retta, che da Agromastelli, per Pazzano, giunga all'incontro del fiume Assi. Lungo questa linea, nel tratto compreso fra il fiume Assi a NE ed il M. Campanaro a SO, stanno compresi i minerali di Bivongi e Pazzano.

Giacimenti di molibdenite. — La molibdenite di Bivongi non è ancora stata descritta; la località citata dal Cortese come prossima al torrente Argentera, penso che sia la Contrada Guida lungo lo Stilaro, che è vicina alla miniera, oggi abbandonata, dell'Argentiera, e precisamente presso i Bagni, fra Vignale e l'Argentiera, sulla sponda sinistra dello Stilaro; oltre che in questa località, si trova molibdenite anche in altri punti. Così se ne vedono

⁽¹⁾ *Catalogo di una collezione di Rocce delle Calabrie* ecc. Annali civili del Regno delle due Sicilie, vol. XIII, 1837, pag. 52 e seg.

⁽²⁾ *Geognostisch-geographische Bemerkungen über Calabrien.* Zeitschr. d. Deutsch. Geol. Gesell., XXV, Berlin 1873 (Recens. in Boll. R. Com. Geol., IV, Firenze 1873).

⁽³⁾ *I tesori sotterranei dell'Italia.* Torino 1881, nn. 1035 e 1036.

⁽⁴⁾ *Descrizione geologica della Calabria*, pubbl. a cura del R. Uff. Geol. Roma 1895.

⁽⁵⁾ *Intorno all'analisi di un minerale di molibdeno* ecc. Gazz. Chim. Ital., XXIV, pag. 97.

affioramenti, entro un filone quarzoso bianco-rossastro, in Contrada Gargano lungo il torrente Melodari.

Ma un bel giacimento non ancora citato e che a me è apparso come il più importante, è quello che affiora a circa 550 m. sul livello del mare nei pressi del torrente Bardalà. Risalendo il Bardalà dal suo sbocco nello Stilaro per circa un'ora, si trova, sulla destra, l'affluente Liglia, e, lungo questo, in pochi minuti, si arriva al giacimento della molibdenite.

Questo giacimento merita alcune parole di descrizione. Anzitutto esso non è negli scisti filladici, come quello cui accenna il Cortese, ma è nel granito biotitico, che in grande massa si estende sopra i detti scisti. La roccia incassante è bianca, con abbondanti e grossi cristalli di mica nera e assai fresca. Molti filoncelli di quarzo l'attraversano, ed è da notare la concordanza d'inclinazione di questi cogli strati filladici. Sono alcuni di questi filoncelli che contengono molibdenite.

Il punto più notevole ora scoperto si trova sul rio Giolli (più in alto chiamato Punchi) affluente del torrente Liglia. Ivi il filone presenta uno spessore di circa 25 cm., con inclinazione di circa 45° E SE. La roccia incassante in prossimità del filone diviene gradatamente rossastra, e la mica si fa a grani minuti e si va imbiancando.

Le pareti del filone, striate nel senso della pendenza, sono lisce e quasi lucenti. La ganga è quarzosa, rosso-mattone in contatto colle pareti e bianca nella parte centrale. La parte rossa è ricca di molibdeno, come ho provato con saggi qualitativi (colorazione azzurra intensa evaporando in capsula di porcellana con H^2SO^4 conc. la parte separata da HCl ; precipitato bianco con HNO^3), e ciò va d'accordo con quanto trovò lo Spica (loc. cit.). I cristalli di molibdenite si osservano tanto nella ganga rossa quanto nella bianca, inclusi nella ganga stessa. La ganga di quarzo è la più frequente per la molibdenite. In quarzo rossastro è quella di Santadi in Sardegna e quella di Lömnitz nella Slesia Prussiana. In quarzo si trova pure nel Vallese (Svizzera), nello Zimwald (Sassonia), nello Schlackenwald (Boemia), in Norvegia, in Siberia; con quarzo nella trachite di Zavon (Monti Euganei).

I cristalli inclusi sono tavolette esagonali (diam. da pochi mm. a circa 5 cm.), spesso aggruppate in modo che le faccie di pinacoide di due consecutive sogliono essere ad angolo (di pochi gradi) fra loro e l'aspetto complessivo è a ventaglio od a rose. L'abito a rose è frequente e se ne osservano di bellissime. Tanto le rose quanto i ventagli sogliono aprirsi dalle pareti verso il centro del filone.

È notevole la concomitanza e, direi, la simbiosi della molibdenite con una mica bianca-argento, o gialla-oro, le cui lamelle si alternano, si interpongono, si associano con quelle della molibdenite. Questa mica sembra corrispondere a quella analizzata da Spica e che avrebbe la composizione di una muscovite. Al microscopio polarizzante presenta, da punto a punto, una

grande variabilità nell'angolo degli assi ottici, raggiungendo a volte anche l'uniaxialità, e abitualmente con dispersione $e > v$.

I cristalli di molibdenite hanno superficie discretamente lucenti e, per lo più, distorte; vere faccie piane con netti riflessi al goniometro non ne ho viste; tuttavia si possono misurare in modo approssimato alcuni angoli di faccie di protopiramide sulla base; due angoli risp. di 65° e di 47° circa, più volte osservati, sembrano corrispondere a faccie di $\{10\bar{1}1\}$ e $\{10\bar{1}2\}$.

Talora sulla molibdenite si osservano delle croste gialliccie, come quelle cui accenna lo Spica ed in cui egli constatò la presenza dell'Uranio; in mezzo ad esse poi ho osservato qualche gruppetto di una sostanza rosso-bruna, con lucentezza resinosa-metallica, che però non sono in grado di definire, data l'esigua quantità trovata finora nei miei campioni. Inoltre la ganga, generalmente rossastra, in alcuni punti è ricoperta da una sostanza pulverulenta, gialla o giallo-verdolina, che ricorda un sale di uranio.

Ma sia di questa sostanza pulverulenta, sia delle croste gialliccie suddette ho esaminato il comportamento dal punto di vista della radioattività ⁽¹⁾; la quale è così debole che corrisponde appena alla decima parte dell'attività di una egual quantità di ossido di Uranio. Perciò, senza escludere la presenza dell'Uranio, la detta sostanza non si comporta come un sale di Uranio. Quindi è inverosimile che si tratti di trimolibdato di Uranio anidro, come lo Spica asserì per la sostanza da lui esaminata.

In vicinanza del filone ora descritto ne affiora un altro sul torrente Liglia, alla stessa altitudine e colla stessa direzione: anche in questo, sebbene poco scoperto, si osservano cristalli di molibdenite nelle stesse condizioni di giacimento.

Argentera e Costa del Medico. — Il Cortese osserva che in Calabria la galena è sempre in filone di quarzo, e che baritina in filoni nella fillade non è frequente ⁽²⁾. Ora, tanto all'Argentera di Bivongi quanto alla Costa del Medico, presso il M. Campanaro, io ho osservato la galena in ganga di barite.

L'Argentera è sulla riva sinistra dello Stilaro, presso la confluenza del Melodari. Ivi era attiva una miniera di calcopirite (v. Rath. loc. cit.); se ne vedono in alto le tracce negli scisti filladici, ma i lavori di scavo ora sono franati. I campioni che vi ho raccolto contengono galena, in pezzi di sfaldatura, impiantata sopra una barite bianca in grandi lamine, che è associata con fluorite, in cubi per lo più incolori o biancastri; calcopirite in masse incluse nella stessa ganga, accompagnata da bornite, malachite, azzurrite e pirite. Talvolta i cristalli di fluorite si colorano per la presenza dei

⁽¹⁾ Nel gabinetto di Fisica dell'Università di Napoli. Ringrazio delle sue premure l'amico prof. Rossi.

⁽²⁾ Loc. cit., pag. 78.

sali di rame, in modo analogo a quanto si può osservare alla miniera dell'Angina di Val di Castello (Alpi Apuane).

Sul fianco del M. Campanaro, rivolto al Melodari, in prossimità della strada nazionale, nei soliti scisti, è un filone di galena con notevoli tracce di antimonio. La barite è il minerale di ganga; non vi ho osservato fluorite. Nella galena si hanno molte piccole cavità tappezzate di minutissimi cristallini di anglesite.

L'*anglesite* è in cristalli incolori, brillanti, ricchi di faccie. Qualche volta però essi acquistano un colore bruno-nero. Quelli raccolti da me sono molto piccoli; pure vi ho potuto osservare al goniometro le forme:

$$a\{100\}, m\{110\}, o\{011\}, d\{102\}, z\{111\}, p\{324\},$$

tutte insieme combinate. Angoli misurati sopra un cristallo:

	Mis.	Calc.
110 : 110	= 76° 20'	76° 16' $\frac{1}{2}$
110 : 102	= 60 5	60 3 $\frac{1}{2}$
011 : 102	= 61 36	61 44
324 : 324	= 44 20	44 14

Anche un poco sotto Costa del Medico, verso il Melodari, in Contrada Jani (Piani) d'Angelo ho trovato galena compatta, che mi ha dato tracce di argento e rame.

Infine la pirite si osserva in molti punti; è noto un grande ammasso che, con ematite e limonite, si trova presso l'Argenteria sulla riva destra del fiume Assi; ed io aggiungerò che un bel filone se ne può osservare anche a Rumboli sopra le Acque Sante nel granito biotitico identico a quello in cui stanno i filoni di molibdenite di Giolli e Liglia.

Botanica. — *Morfologia interna delle radici di alcune palme e pandanacee*. Nota preliminare del dott. GIUSEPPE CATALANO, presentata dal Socio A. BORZI.

Fisica. — *Sul comportamento anodico dell'uranio*. Nota di U. SBORGI, pres. dal Socio R. NASINI.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali. Sulla reazione chimica dell'urina* ⁽¹⁾. Nota VIII del dottor G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrisp. F. BOTTAZZI.

Le presenti ricerche si riferiscono alla reazione chimica della urina umana, e alle cause che la determinano.

Varî campioni d'urina emessa da individui giovani e sani in varî periodi della giornata vennero esaminati appena emessi dalla vescica. Di ogni campione venne determinato l'acido fosforico, la concentrazione degli idrogenioni, e il potere neutralizzatore.

L'acido fosforico fu determinato per mezzo della titolazione col nitrato d'uranio, ferrocianuropotassico come indicatore.

Per la concentrazione degli idrogenioni mi son servito di pile a idrogeno, contrapponendo l'urina a soluzione di HCl 0,01 n., e servendomi del KCl come liquido d'unione fra urina e acido ⁽²⁾.

Per il potere neutralizzatore, giusta quanto ho esposto nella mia Nota precedente ⁽³⁾, ho determinata la quantità di alcali (acidità potenziale), e di acido (alcalinità potenziale) da aggiungere all'urina per portata dalla propria reazione alle due reazioni estreme corrispondenti a $C_H = 1.10^{-9}$ e $C_H = 2.10^{-4}$.

Nella seguente tabella (Tabella I) è riportato il risultato di tale indagine.

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto Fisiologico della R. Università di Napoli.

(²) Per maggiori dettagli sulla tecnica vedi la mia Nota precedente. Questi Rendiconti XX, (5^a), 107, 1911.

(³) Questi Rendiconti, XX, (5^a), 273, 1911.

TABELLA I.

	H_2PO_4 moli / L	Acidità	Alcalinità	Acidità	Alcalinità	Potere neutralizzatore	Rapporto fra il potere neutralizzatore dell'urina e quello di una soluzione di H_2PO_4 alla stessa concentrazione	$CH \times 10^7$ gr. eq. / L. ($T = 19^\circ C.$)	Per cento di H_2PO_4 sotto forma di MH_2PO_4 (1)	Osservazioni
Urina I	0.0113	0.032	0.013	2.4	0.045	3.9	51.8	96.2	Urina del mattino	
" II	0.0168	0.047	0.018	2.6	0.065	3.8	82.6	97.8	"	
" III	0.0152	0.030	0.032	0.94	0.062	4.0	2.6	56.9	"	
" IV	0.0269	0.055	0.051	1.0	0.106	3.9	12.5	87.1	Urina del pomeriggio	
" V	0.0207	0.031	0.033	0.9	0.064	3.1	2.0	50.3	"	
" VI	0.0217	0.054	0.035	1.5	0.089	4.1	36.4	94.9	"	
" VII	0.0241	0.052	0.030	1.7	0.082	3.4	29.6	93.8	"	
" VIII	—	—	—	—	—	—	18.4	90.2	Urina del mattino	
" IX	0.0193	0.044	0.042	1.0	0.086	4.4	11.3	84.4	Urina dello stesso individuo	{ del pomeriggio
" X	—	—	—	—	—	—	51.6	96.2	"	{ del mattino
" XI	—	—	—	—	—	—	67.7	97.1	Urina del mattino	
" XII	—	—	—	—	—	—	79.4	97.5	Urina dello stesso individuo	{ raccolta alle ore 12 (a digiuno)
" XIII	—	—	—	—	—	—	12.1	68.1	"	{ raccolta alle ore 20 (7 ore dopo il pranzo)
" XIV	—	—	—	—	—	—	51.7	96.3	"	{ raccolta alle ore 8,30 del giorno successivo

(1) Per calcolare la frazione di fosfati sotto forma di fosfato primario ho applicata la formula: $[HA] = \frac{[H^+]}{K + [H^+]}$ in cui $[HA]$ indica la concentrazione dell'acido non dissociato (fosfato monosodico), $[H^+]$ la concentrazione degli idrogenioni sperimentalmente trovata, e K la costante di dissociazione (2.10⁻⁷) del fosfato primario. Questa formula si ricava direttamente dalla formula di diluizione dell'Ostwald: $[H^+][A^-] = K[HA]$, (che è naturalmente valida anche quando alla massa attiva degli H^+ concorrono altri acidi oltre quello considerato) quando si pone $[A^-] + [HA] = 1$. Essa non tiene conto del grado di dissociazione dell'acido (fosfato primario) e del sale rispettivo (fosfato secondario), ma ciò è in realtà per la urina trascurabile, trovandosi in essa i fosfati a tale concentrazione da poter essere praticamente considerati come del tutto dissociati.

Dai dati riferiti risulta che la concentrazione degli idrogenioni oscilla nelle urine da me esaminate da un massimo di $82,6 \times 10^{-7}$ a un minimo di 2×10^{-7} grammi equivalenti per litro.

Questi dati confermano pienamente quelli di von Rhorer ⁽¹⁾ di Höber-Jankowsky ⁽²⁾, e di Ringer ⁽³⁾, sono alquanto più elevati di quelli del Foà ⁽⁴⁾ e dell'Henderson ⁽⁵⁾, questi ultimi ottenuti per altro col metodo degli indicatori.

Da tutti i dati risulta per altro indubitato che la reazione delle urine varia moltissimo, e non solo nei diversi individui, ma anche nello stesso individuo nelle varie ore del giorno, così che in realtà, a differenza di quello che accade pel sangue e per gli altri liquidi interni dell'organismo, non è possibile per l'urina stabilire una reazione media. Nè queste notevoli variazioni appaiono strane quando si pensi che è appunto, in gran parte, grazie alla capacità dell'organismo di modificare in ogni momento la intensità della eliminazione di acidi attraverso il rene, che esso può serbare nel suo interno una reazione costante. La formazione dell'urina rappresenta perciò uno dei fattori più importanti nella regolazione della reazione interna dell'organismo, come nella regolazione della pressione osmotica.

Interessante è il paragone fra i valori di acidità potenziale e la concentrazione degli idrogenioni. Nella seguente tabella (Tab. II) i valori della concentrazione degli idrogenioni $[H^+]$ sono disposti in ordine crescente. A sinistra sono segnati i corrispondenti valori di acidità potenziali (esprimenti i gr. eq. per litro di alcali dovuti aggiungere alle singole urine per portarle tutte alla stessa reazione corrispondente a $C_H = 1.10^{-9}$). A destra sono segnati per ogni urina i rapporti fra i rispettivi valori di acidità e di alcalinità potenziale (l'alcalinità potenziale esprime i gr. eq. per litro di acido dovuto aggiungere alle singole urine per portarle alla stessa reazione corrispondente a $C_H = 2.10^{-4}$).

(1) L. von Rhorer, *Die Bestimmung der Harnacidität auf elektrometrischen Wege*. Pflüg. Arch., LXXXVI, 586, 1901.

(2) R. Höber, *Die Acidität des Harns vom Standpunkt der Ionenlehre*. Hofm. Beitr., III, 525, 1903.

(3) W. E. Ringer, *Zur Acidität des Harns*. Zeitschr. f. physiol. Chemie, LX, 341, 1909.

(4) C. Foà, *La reazione dei liquidi dell'organismo determinata col metodo elettrometrico*. Arch. di Fisiol., III, 369, 1906.

(5) L. J. Henderson, *Zur Kenntnis des Ionengleichgewichts im Organismus. III Messungen der normalen Harnacidität*. Bioch. Zeitschr., XXIV, 40, 1910.

TABELLA II.

Urina	Acidità potenziale	$[H^+].10^7$	$\frac{\text{Acidità potenziale}}{\text{Alcalinità potenziale}}$
V	0,031	2	0,90
III	0,030	2,6	0,94
IX	0,044	11,3	1
IV	0,055	12,5	1
VII	0,052	29,6	1,7
VI	0,054	36,4	1,5
I	0,032	51,8	2,4
II	0,047	82,6	2,6

Uno sguardo a tale tabella mostra subito come non esista alcuna relazione tra la concentrazione degli idrogenioni e l'acidità potenziale dell'urina. Basta esaminare, ad esempio, l'urina II e IV. Quest'ultima con un'acidità potenziale sensibilmente più elevata, ha una concentrazione d'idrogenioni 7 volte più piccola che l'urina II.

Una relazione invece è manifesta tra la concentrazione degli idrogenioni e il rapporto fra acidità e alcalinità potenziale.

La causa di tale relazione appare chiara se si paragona l'urina a una semplice soluzione diluita di fosfato monosodico e bisodico. Per tale soluzione infatti è noto come, variando il rapporto fra fosfato acido e basico, vari la concentrazione degli idrogenioni; sicchè è possibile dalla conoscenza della concentrazione del fosfato acido e di quella del fosfato basico, o anche solo del loro rapporto, ricavare direttamente quella della concentrazione degli H^+ . E poichè la concentrazione dei due fosfati, primario e secondario, si può facilmente determinare mediante la doppia titolazione fissando come reazioni estreme quelle corrispondenti alle reazioni proprie del fosfato monosodico e bisodico, per tale sistema la doppia titolazione dà indirettamente la concentrazione degli H^+ .

Per l'urina invece, in cui si trovano disciolti vari acidi e basi deboli, la doppia titolazione comunque eseguita non dà mai il rapporto esatto dei due fosfati, per essa perciò la relazione fra la concentrazione degli idrogenioni e il rapporto $\frac{\text{acidità potenziale}}{\text{alcalinità potenziale}}$, sebbene della stessa natura che nella soluzione di fosfati, è certamente più complicata ed irregolare.

Ma basta notare l'esistenza di tale relazione per affermare la superiorità della doppia titolazione sulla titolazione semplice. Quest'ultima infatti

mentre non esprime affatto la concentrazione degli acidi liberi nell'urina (¹), non dà neppure alcuna cognizione della sua reazione; la doppia titolazione invece, col rapporto che se ne ricava, quando sia applicata per diverse urine entro gli stessi limiti di reazione, permette se non la conoscenza della concentrazione assoluta degli H^+ , almeno una conoscenza relativa, in quanto che rende possibile apprezzare se un'urina è più o meno acida di un'altra.

Inoltre è chiaro come nella soluzione acquosa di fosfati gli equivalenti acidi e basici richiesti per la titolazione del fosfato secondario e del primario esprimendo rispettivamente la concentrazione molecolare dei due sali, la loro somma esprima senz'altro la concentrazione molecolare complessiva dell'acido fosforico.

Per l'urina, poichè il suo potere alcali- e acidofissatore non è determinato soltanto dai fosfati, ma anche da altri acidi e basi deboli, non è già da attendersi una condizione analoga. Il potere neutralizzatore dell'urina deve essere maggiore di quello di una soluzione di fosfati considerati alla stessa concentrazione che nell'urina; ma esiste fra questi due poteri neutralizzatori un rapporto costante, così che sia possibile anche per l'urina dalla conoscenza del suo potere neutralizzatore desumere quella della concentrazione dei fosfati?

Per rispondere a questa domanda ho calcolato sui miei dati sperimentali per ogni urina quanto del suo potere neutralizzatore spetta ai fosfati (²), e ho stabilito il rapporto fra il potere neutralizzatore dell'urina sperimentalmente trovato e quello di una soluzione di acido fosforico alla stessa concentrazione che esso ha nell'urina considerata (vedi Tabella I).

Orbene questo rapporto sebbene non presenti grandi variazioni (oscilla fra 3.1 e 4.4) tuttavia non è costante, sicchè bisogna concludere che per l'urina fra potere neutralizzatore e concentrazione dell'acido fosforico non esiste un rapporto costante. Ed è logico che sia così perchè la costanza del rapporto considerato significherebbe costanza del rapporto fra acido fosforico e tutti gli altri acidi e basi deboli dell'urina, il che anche a priori non è ammissibile, essendo l'eliminazione dell'acido fosforico, e quella dell'acido urico ad esempio, perfettamente indipendenti l'una dall'altra.

Ma dal punto di vista pratico, a prescindere dalla questione se la determinazione del potere neutralizzatore possa valere a dare un concetto al-

¹ Cfr. a tale proposito: F. Bottazzi, in C. Neuberg, *Der Harn* etc., Berlin, 1911, pp. 1584 e seg.

(²) Per questo calcolo ho applicata la formula seguente:

$$x = \frac{2.10^{-4}}{2.10^{-7} + 2.10^{-8}} - \frac{1.10^{-9}}{2.10^{-7} + 1.10^{-8}}$$

in cui x indica la variazione dell'anione quando un acido la cui costante di dissociazione K' è come per il fosfato monosodico, 2.10^{-8} , passa dalla reazione 2.10^{-4} all'altra 1.10^{-9} . (Cfr. Henderson, *Ergebnisse d. Physiol.*, VIII, 1909, 254).

meno approssimato della concentrazione dei fosfati, è indubitato che quando essa venga associata alla ricerca quantitativa dell'acido fosforico, dà un'idea abbastanza esatta della concentrazione complessiva di tutti gli altri componenti dell'urina capaci di fissare acidi o basi, essendo manifesto che tanto maggiore è la concentrazione di essi, quanto più elevato è il rapporto fra il potere neutralizzatore dell'urina e quello di una soluzione di acido fosforico alla stessa concentrazione che nell'urina.

Fissato, ad esempio, che tale rapporto oscilli nelle urine d'individui sani fra 3 e 4, è chiaro come ad ogni variazione di esso debbano corrispondere o variazioni abnormi nella concentrazione degli acidi e delle basi deboli che, all'infuori dell'acido fosforico, sono normalmente contenuti nell'urina, oppure la presenza in essa di corpi che non sono fra i suoi costituenti normali.

Da tutte queste considerazioni risulta evidente con quanto vantaggio il metodo della doppia titolazione, pure essendo di semplicissima applicazione, sostituirebbe nella pratica medica ordinaria il metodo della titolazione semplice contro la fenoltaleina.

Ma il fatto più interessante che vien fuori dalla determinazione del potere neutralizzatore dell'urina, è che di esso solo un quarto (circa) spetta ai fosfati.

Per quanto a priori prevedibile che il potere neutralizzatore dell'urina fosse maggiore di quello di una corrispondente soluzione di acido fosforico, tuttavia meraviglia un rapporto così elevato. Ciò induce a un più minuto esame del potere neutralizzatore.

Date le reazioni estreme entro cui esso potere è stato determinato, dalla applicazione del teorema di d'Agostino (¹), si deduce che maggior potere neutralizzatore spetta agli acidi la cui costante di dissociazione è più vicina a $4 \cdot 10^{-7}$, e alle basi, la cui costante è più vicina a $1,4 \cdot 10^{-8}$.

Gli acidi che perciò si trovano nelle migliori condizioni sono il fosfato monosodico ($K = 2 \times 10^{-7}$) e l'acido carbonico ($K = 3 \cdot 10^{-7}$). Il primo non riesce a spiegare che circa $\frac{1}{4}$ del potere neutralizzatore dell'urina, il secondo, data la sua piccola concentrazione, è certamente di gran lunga meno efficace. Altri corpi debbono perciò concorrere a determinare il potere neutralizzatore dell'urina.

(¹) E. d'Agostino (*De l'équilibre entre les bases et les acides de l'organisme*. Arch. intern. de Physiol., XI, 38, 1911), ha teoricamente dimostrato, e su dati sperimentali dell'Henderson confermato, che il massimo di potere neutralizzatore nel passare dalla concentrazione degli idrogenioni a all'altra b , è posseduta da quell'acido la cui costante di dissociazione K_a è eguale alla media geometrica delle due reazioni: $K_a = \sqrt{a \cdot b}$. E per passare dalla concentrazione degli idrossilioni a_1 all'altra b_1 , il massimo potere neutralizzatore possiede la base la cui costante di dissociazione K_b è eguale alla media geometrica delle due reazioni: $K_b = \sqrt{a_1 \cdot b_1}$.

Alla reazione corrispondente a $C_H = 2 \cdot 10^{-4}$, reazione a cui furono portate tutte le urine esaminate, quasi tutto l'acido urico, e parte di altri acidi più forti (come l'acetacetico, il β -ossibutirrico, l'ippurico) possono esistere allo stato di acidi liberi. essi quindi concorrono alla fissazione di alcali, quando l'urina viene portata alla reazione corrispondente a $C_H = 1 \cdot 10^{-9}$.

Ma già nell'urina col suo grado normale di acidità acido urico e altri acidi anche un po' più forti possono esistere allo stato di acidi liberi, e quindi essi, anche nell'ordinario procedimento titrimetrico dell'urina, intervengono, e concorrono alla fissazione dell'alcali. Ed è così che si spiega il fatto già osservato da Dreser ⁽¹⁾, che l'acidità potenziale dell'urina è notevolmente maggiore di quella corrispondente a una soluzione equimolecolare di fosfato, anche se questo venga considerato esistente nell'urina esclusivamente sotto forma di fosfato primario.

Che se una più minuta indagine mostrasse, come risulta da calcoli approssimativi da me fatti, che la somma dei poteri neutralizzatori degli acidi conosciuti nell'urina, è ancora inferiore al potere neutralizzatore della urina in toto, bisognerebbe concludere, o che nell'urina esistono altri acidi e basi deboli oltre quelli più ordinariamente considerati dalla chimica analitica, o che molte delle sostanze ordinariamente considerate come anelettroliti, siano invece degli elettroliti capaci di fissare acido o base, e che perciò essi in misura più o meno notevole, partecipino al potere neutralizzatore dell'urina stessa.

CONCLUSIONI.

Le riferite ricerche permettono perciò di trarre le seguenti conclusioni:

1° L'urina umana ha in condizioni fisiologiche reazione acida. L'acidità varia per altro moltissimo da individuo a individuo, e nello stesso individuo nelle varie ore del giorno.

2° La titrimetria dell'urina, che, eseguita col solito metodo della semplice titolazione contro fenoltaleina, è assolutamente priva di ogni significato pratico e teorico, quando venga praticata col sistema della doppia titolazione, titolando l'urina come un acido contro la fenoltaleina (o qualsiasi altro indicatore alcalino), e come una base contro il metilarancio (o qualsiasi altro indicatore acido) fornisce dei valori importanti per la conoscenza della costituzione chimico-fisica dell'urina.

Esiste infatti fra il rapporto $\frac{\text{acidità potenziale}}{\text{alcalinità potenziale}}$ e la concentrazione degli idrogenoni, una relazione costante nel senso che quanto più esso è elevato tanto maggiore è la concentrazione degli H^+ . La somma inoltre dell'acidità e alcalinità potenziale (potere neutralizzatore) può nelle urine normali fornire

(1) H. Dreser, *Ueber Harnazidität*, Beitr. z. chem. Physiol. u. Path., VI, 177, 1905.

un concetto, per quanto approssimato, della concentrazione dei fosfati; e quando questi vengano direttamente determinati, il rapporto fra il potere neutralizzatore dell'urina (valore sperimentalmente trovato), e quello di una soluzione d'acido fosforico alla stessa concentrazione che nell'urina (valore calcolato) costituisce un elemento per la valutazione della concentrazione complessiva degli altri acidi e basi dell'urina.

3° Il potere neutralizzatore dell'urina è notevolmente (circa 4 volte) più elevato di quello di una soluzione di fosfati considerati alla stessa concentrazione che nell'urina. Ciò dipende dal fatto della presenza di altri acidi liberi nell'urina, e probabilmente anche dalla presenza in essa di sostanze ordinariamente considerate come anelettroliti, e che potrebbero invece essere degli elettroliti debolissimi, forse con caratteri anfoteri.

Chimica. — *Ricerche sui seleniti asimmetrici*. Nota di L. MARINO e V. SQUINTANI (¹), presentata dal Socio R. NASINI.

Per azione dell'acido selenioso sul biossido di piombo uno di noi (²) ottenne un sale $Pb_2Se_2O_7$, che per le considerazioni allora esposte doveva ritenersi come derivante dall'acido selenioso asimmetrico.

È questo l'unico dato sperimentale che autorizza a ritenere come probabile la formola tautomera asimmetrica per l'acido selenioso, se si prescinde dalla incidentale osservazione di E. Divers e S. Hada (³) i quali avendo ottenuto etilselenito di ammonio da ammoniaca alcoolica e soluzione alcoolica di anidride seleniosa accennarono che il loro composto per il modo di formazione e per le proprietà rassomigliava all'etilsolfito di ammonio di costituzione solfonica.

Poichè nel caso dell'acido selenioso la forma stabile è quella simmetrica ci sembra che altri dati sull'esistenza dei derivati della nuova forma tautomera si posson solo ottenere dallo studio di quei composti del selenio nei quali esiste preformato il gruppo SeO_2 .

Allo scopo quindi di proseguire in questa direzione la nostra ricerca abbiamo fatto reagire l'anidride seleniosa sulla piperidina, ed abbiamo ottenuto un nuovo composto che si presta come prodotto di partenza, alla formazione di altri, nei quali date le ricerche finora eseguite sembra che il gruppo selenonico non sia affatto modificato.

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(²) L. Marino, Atti R. Accad. Lincei, 1908.

(³) E. Divers e S. Hada, Journ. of Chem. Soc. Trans., LXXV, 537, 539.

PREPARAZIONE DEL COMPOSTO $C_5H_{10}NH.SeO_2$.

Quando l'anidride seleniosa si aggiunge alla piperidina in assenza completa di acqua e di altri solventi, si ha una assai energica reazione durante la quale la massa resinifica e si precipita selenio rosso. È conveniente quindi procedere nel modo seguente:

Disciolti 10 gr. di piperidina purissima in 20-25 cc. di benzolo anidro, si aggiungono dopo raffreddamento con ghiaccio gr. 10 di anidride seleniosa sublimata di recente e perfettamente secca, agitando a brevi intervalli fino a che l'anidride non sia completamente scomparsa. Incomincia subito a formarsi una massa cristallina voluminosa la quale benchè deposta nel fondo lascia vedere nettamente quando la reazione deve considerarsi finita.

Il liquido sovrastante si colora dopo varie ore in rosso rubino per tracce di selenio che restano disciolte nel benzolo e tanto più quanto maggiori sono le tracce di acqua che si trovano presenti. Ad evitare quindi una riduzione è necessario che la piperidina oltre ad essere purissima, sia lasciata sul sodio per qualche ora e che l'anidride seleniosa, la quale com'è noto è molto igroscopica, venga sublimata con precauzioni speciali affine di assicurarne la perfetta secchezza. Ottenuta per azione dell'acido nitrico sul selenio purissimo l'anidride si scalda nell'apparecchio a sublimazione prima lentamente fino ad eliminazione completa dell'acido nitrico e poi da ultimo più fortemente in corrente di ossigeno. Compiuta la sublimazione si fa passare direttamente una certa quantità di prodotto nel recipiente ben secco ove deve reagire e rapidamente si pesa. Per aggiunta della quantità equimolecolare di piperidina la reazione incomincia subito e in 8-10 ore è completa.

Si ottiene in definitiva una massa cristallina incolore, la quale, lavata per decantazione con benzolo anidro per togliere l'eccesso di piperidina, si raccoglie rapidamente su filtro, e dopo eliminazione del benzolo con etere di petrolio anidro si fa essiccare nel vuoto sull'anidride fosforica. In assenza di tracce di acqua la massa cristallina è perfettamente bianca altrimenti diviene rossiccia per tracce trascurabili di selenio rosso.

Essa è in sommo grado igroscopica ed in presenza di tracce di acqua si ottiene un liquido oleoso che solo in piccolissima parte cristallizza per aggiunta di benzolo anidro e per temperature inferiori a 0° . L'eccesso di piperidina non nuoce e per quanto risulta dalle esperienze finora eseguite il sale deposto ha sempre la stessa composizione.

Per l'analisi si dosò il selenio precipitandolo dalla soluzione cloridrica con idrazina, il carbonio e idrogeno bruciando la sostanza con cromato di piombo e l'azoto mescolandola con ossido di rame.

Si ebbero così i seguenti valori:

I gr. 0,427 di sostanza diedero di CO_2 gr. 0,4472 e di H_2O gr. 0,2479 (trovato $C\% = 28,56\%$ $= 6,44$);

- II gr. 0,4188 di sostanza diedero di N cc. 24,03 (a 0° e 760°) (trovato N % = 7,17);
 III gr. 0,5153 di sostanza diedero di Se gr. 0,1945 (trov. Se % = 37,76).

I valori trovati si allontanano alquanto dai valori calcolati per la formula $C_5H_{10}NH.SeO_2$, ma la differenza è dovuta esclusivamente, come risulta dalla costante corrispondenza dei rapporti in numerose analisi, a tracce di acqua che sono inevitabili data la grandissima igroscopicità. Infatti il rapporto tra carbonio e idrogeno è quello dato dalla formola, se si tien conto dell'acqua assorbita, deducibile dalla differenza fra l'idrogeno calcolato e quello trovato. Analogamente i valori per il selenio e l'azoto si corrispondono perfettamente se s'introduce la suddetta correzione.

Per le analisi qui riportate, importando l'acqua il 7,2 % si dedurrebbe dai valori ottenuti:

Calcolato %		Trovato %		
per $C_5H_{10}NH.SeO_2$		I	II	III
C	30,57	30,71	—	—
H	5,60	5,60	—	—
N	7,15	—	7,17	—
Se	40,35	—	—	40,69

La sostanza fonde a 70-71° (non corr.); ma tracce di acqua possono abbassare il p. f. fino a 64-65°. Fonde in un liquido limpido da cui per raffreddamento cristallizza il composto inalterato.

Insolubile in etere, etere di petrolio, benzolo, è solubilissimo in alcool etilico e metilico, acetone. Dalla soluzione in questi solventi si depone lentissimamente selenio rosso, specie se assorbono acqua.

Per ebollizione con alcali distilla piperidina. La soluzione acquosa o alcoolica dà tutte le reazioni dell'acido selenioso.

Un prodotto analogo otteneva per il biossido di zolfo Michaelis⁽¹⁾ lasciando all'aria la tionilpiperidina, ottenuta per azione di cloruro di tionile sulla piperidina, ovvero per azione di gas solforoso sulla soluzione eterea di piperidina prodotto che egli considerava come analogo all'acido tionamminico $NH_2.SO_2H$ ⁽²⁾, lasciando però indecisa la questione se il gruppo SO_2 è il residuo dell'acido solforoso simmetrico ($SO-O$) ovvero dell'asimmetrico ($= SeO_2$).

Siccome Schumann⁽³⁾ ammise che per azione dell'anidride solforosa sull'ammoniaca secca si possano ottenere i tre composti $(NH_3)_2SO_2$, $NH_3.SO_2$,

⁽¹⁾ Michaelis, Berl. Ber., 28, I, 1015.

⁽²⁾ Michaelis, Ann. der Chem. 274, 182; Schiff, Ibid., 140, 126.

⁽³⁾ Schumann, Zeitsch. f. anorg. Chem. XXIII, 43 (1900).

$(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)_3$ secondo che prevale l'eccesso di una o dell'altra delle due sostanze; e siccome Divers ⁽¹⁾ ritenne che nella reazione primaria si formi solo l'amido solfito di ammonio $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}_4$ da cui gli altri due provengono per decomposizione spontanea abbiamo tentato di modificare le condizioni sperimentali in modo da assicurarci se il prodotto della reazione primaria poteva nel caso nostro esser diverso. Con replicate esperienze abbiamo potuto convincerci che esso è formato sempre da $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NHSeO}_2$ e non da $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2\text{SeO}_2$.

Come abbiamo detto il composto è solubilissimo negli alcoli e si origina molto probabilmente in soluzione l'alchilselenito di piperidonio con struttura asimmetrica. Infatti la soluzione metilalcolica mostra una conducibilità specifica assai elevata di fronte alla minima conducibilità specifica delle soluzioni alcoliche di piperidina e di SeO_2 . Diciamo poi molto probabilmente perchè impiegando come abbiamo fatto noi la piperidina in luogo dell'ammoniaca non si giunge come in quest'ultimo caso a separare il composto corrispondente all'etilselenito di ammonio, ma si ottiene invece il prodotto di semplice condensazione $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}\cdot\text{SeO}_2$.

Se questo si scioglie infatti nella minor quantità possibile di alcool metilico o etilico anidro e alla soluzione raffreddata a -10° aggiungiamo etere anidro si depone lentamente una massa cristallina incolore, che lavata con altro etere anidro allo scopo di eliminare l'eccesso di alcool e fatta seccare nel vuoto su anidride fosforica, risulta all'analisi identica per composizione a quella depostasi dalla soluzione benzolica.

Difatti gr. 0,5316 diedero di Se gr. 0,2050 (determinato nel solito modo). Da qui si ha

Calcolato per		Trovato	
$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2\text{SeO}_2$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}\cdot\text{SeO}_2$		
Se % = 28,15	40,35	Se %	38,56

La differenza è esclusivamente dovuta anche qui alla straordinaria igroscopicità del composto.

Da questo risultato analitico non si può però dedurre l'assenza dell'alchilselenito in soluzione, giacchè potrebbe darsi benissimo che la precipitazione del composto $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}\cdot\text{SeO}_2$ per aggiunta di etere anidro sia da ascrivere alla differente solubilità dei due composti. Originandosi l'uno dall'altro per aggiunta di alcool, si hanno fenomeni di equilibrio e la massa di alcool spostata in un senso o nell'altro la reazione. Noi abbiamo cercato di dimostrare in qualche modo l'esistenza di questo alchilselenito di piperidonio e tentammo di ottenere per doppia decomposizione il corrispondente alchilselenito di zinco.

(1) Divers e Masataka Ogawa, Journ. of Chem. Soc. 77. 327.

Mescolavamo a questo scopo soluzioni doppie normali in alcool metilico o etilico anidri del composto $C_5H_{10}NHSeO_2$ con soluzioni alcooliche normali di cloruro di zinco. Il precipitato bianco polverulento formatosi risultò esser del selenito di zinco.

Gr. 0,90 di sostanza diedero di Se gr. 0,3681 e di ZnO gr. 0,7326 da cui si ha

	Calcolato per $ZnSeO_3$	Trovato
Se %	41,12	40,90
Zn	33,95	33,63

Evidentemente l'alcool deve prender parte alla reazione; siccome però i rendimenti non sono quantitativi si può supporre che il selenito di zinco non sia il prodotto di una reazione primaria ma provenga invece dalla scissione di qualche complesso instabile e forse anche dallo stesso etilselenito di zinco.

Il nucleo della piperidina non viene alterato quando il composto si scioglie in alcool. Facendo infatti agire la soluzione metilalcoolica di cloruro di platino con la soluzione metilalcoolica del nostro prodotto, si depone una massa di cristalli aghiformi che lavati con alcool assoluto e ricristallizzati dall'acqua fondono a $197-198^\circ$.

All'analisi si ebbero valori che conducono alla formola del cloroplatinato di piperidina $(C_5H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$

	C	H	N	Pt	Cl
Calcolato %	20,68	4,13	4,83	33,68	36,68
Trovato	20,33	4,44	4,90	33,83	36,33

Sebbene le difficoltà sperimentali incontrate non ci abbiano finora permesso di mostrare se un nuovo acido dalla reazione con cloruro di platino si origina, essendo il prodotto molto instabile, siamo pur nondimeno riusciti a limitarne la decomposizione per cui sarà ora possibile proseguirne lo studio.

Con varie altre sostanze contenenti il gruppo $>NH$ si hanno analoghe condensazioni e queste sono per alcuni aggruppamenti caratteristiche, continueremo quindi in questo senso la ricerca: allo scopo di mettere in evidenza le nuove relazioni fra questi composti del selenio e la serie già nota dei corrispondenti derivati dello zolfo.

Chimica agraria. — *Esperienze di fabbricazione industriale di formaggio di grana con latte trasportato e centrifugato.* Nota del dott. EMILIO SONCINI, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

C. FOSSA-MANCINI. *Studio critico sulla teoria di Poynting*. Presentata dal
SEGRETARIO.

PERSONALE ACCADEMICO

Il PRESIDENTE dà il triste annuncio della morte del Socio nazionale prof. GIORGIO SPEZIA, avvenuta il 10 novembre 1911 in Torino. Apparteneva il defunto all'Accademia come Corrispondente, per la Mineralogia, sino dal 14 novembre 1882, e come Socio dal 28 agosto 1901.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci TARAMELLI e PARONA, VENTURI, PASCAL, REINA, DI LEGGE, e dai signori SAFARIK, HARTWIG; fa inoltre particolare menzione delle *Opere scelte di Amedeo Avogadro*, pubblicate dalla R. Accademia delle scienze di Torino, di alcune pubblicazioni del Magistrato delle acque, del vol. III delle *Opere di Emanuele Swedenborg*; e a nome del P. HAGEN presenta alcune Memorie della Specola Vaticana riguardanti specialmente la rotazione della terra, e le prove meccaniche di quella.

Il Socio VOLTERRA fa omaggio dei primi due volumi delle *Opere matematiche del marchese G. C. de' Toschi di Fagnano* pubblicati sotto gli auspici della Società italiana pel progresso delle scienze; lo stesso Socio discorre a lungo di questa pubblicazione, mostrando l'importanza e l'interesse che le opere sopra indicate presentano per la storia e pel progresso delle matematiche.

Il Socio MARCHIAFAVA offre una copia di un lavoro a stampa, suo e dei dottori BIGNAMI e NAZARI, *Sul sistema di degenerazione delle commisure cerebrali nell'alcolismo cronico*.

CORRISPONDENZA

Il Presidente BLASERNA comunica il seguente telegramma di ringraziamento fattogli trasmettere da S. M. la REGINA MADRE, in risposta a quello di auguri pel Suo genetliaco ricevuto dall'Accademia.

Senatore prof. BLASERNA, Presidente della R. Accademia dei Lincei — Roma.

Sua Maestà la Regina Madre ha avuto molto cari gli affettuosi gentili auguri di cui Ella rendevasi interprete odierna fausta ricorrenza; da parte di Sua Maestà sono lieta porgere a V. S. e componenti cotesta Accademia ringraziamenti vivissimi.

La Dama d'Onore: MARCHESA DI VILLAMARINA.

E. M.

